



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

**И. Е. АНИМИЦА
Н. А. КОЧЕТОВА**

КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ОКСИДАХ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

И. Е. Анимица, Н. А. Кочетова

КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ОКСИДАХ

Учебное пособие

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
в качестве учебного пособия для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки 04.03.01, 04.04.01 «Химия»,
04.03.02, 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 544.225.022.3

ББК 22.37я73

А67

Рецензенты:

лаборатория электрохимических устройств
на твердооксидных протонных электролитах
Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
(и. о. заведующего лабораторией кандидат химических наук
Д. А. Медведев);

Е. М. Горбунова, кандидат химических наук
(Уральский научно-исследовательский институт метрологии)

Анимица, И. Е.

А67 Квасихимическое описание процессов дефектообразования
в оксидах : учеб. пособие / И. Е. Анимица, Н. А. Кочетова ;
М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер.
ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 102 с.

ISBN 978-5-7996-2540-5

В учебном пособии представлена информация по квазихимическому описанию равновесий дефектов в простых и сложных оксидах при изменении параметров внешней среды: парциальных давлений кислорода и паров воды, температуры. Рассмотрены вопросы взаимосвязи состава, структуры и дефектности оксидных фаз с их электрическими характеристиками.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся на различных образовательных уровнях (бакалавриат, специалитет, магистратура, аспирантура), углубленно изучающих химию твердого тела, электрохимию, современное неорганическое материаловедение.

УДК 544.225.022.3

ББК 22.37я73

На обложке:

лаборатория кафедры физической и неорганической химии УрФУ;
студенты, специализирующиеся на кафедре; графики зависимостей;
фрагмент структуры перовскита; автор коллажа — С. В. Нечушкин

ISBN 978-5-7996-2540-5

© Уральский федеральный университет, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	6
Глава 1. Общие представления о точечных дефектах в кристаллах..	8
Глава 2. Влияние парциального давления кислорода на равновесия дефектов в простых оксидах	12
2.1. Оксиды с собственным разупорядочением.....	12
2.2. Влияние примесей на равновесия дефектов в кристалле.....	29
2.3. Дефекты в нестехиометричных оксидах.....	40
Глава 3. Влияние парциального давления кислорода на равновесия дефектов в сложных оксидах типа перовскита	49
3.1. Собственное разупорядочение в сложных оксидах	49
3.2. Сложные оксиды, допированные акцепторной примесью.....	55
3.3. Нарушение стехиометрического соотношения атомов металлов $A/B \neq 1$	67
3.4. Перовскитоподобные оксиды со структурным разупорядочением	71
Глава 4. Влияние парциального давления паров воды на равновесия дефектов в простых оксидах	75
Глава 5. Квазихимическое описание процессов образования протонных дефектов в сложных оксидах типа перовскита	81
5.1. Перовскиты с примесным разупорядочением кислородной подрешетки	81
5.2. Перовскиты с собственным разупорядочением кислородной подрешетки	84
Задания для самостоятельной работы.....	92
Список библиографических ссылок.....	96
Список рекомендуемой литературы.....	100

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, углубленно изучающих химию твердого тела, высокотемпературную электрохимию и современное неорганическое материаловедение. Содержание пособия соответствует отдельным разделам рабочих программ дисциплин «Химия дефектных кристаллов», «Ионика твердых тел», «Высокотемпературная электрохимия твердого тела», «Материалы для твердотельной ионики», входящих в учебные планы химических направлений подготовки ИЕиМ УрФУ.

Пособие состоит из пяти глав. В первой главе приведены общие представления о точечных дефектах в кристаллах; материал дается кратко, поскольку в учебной литературе эти вопросы рассмотрены достаточно широко. В последующих главах приводится подробная информация по квазихимическому описанию процессов дефектообразования в простых и сложных оксидах при изменении парциальных давлений кислорода и паров воды. Демонстрируется взаимосвязь дефектной структуры оксида и транспортных свойств. В пособии содержатся как общие подходы к анализу различных типов дефектных оксидов, так и конкретные примеры экспериментальных исследований, представленные в научной периодике, которые иллюстрируют применимость предлагаемого теоретического подхода и его ограничения.

В заключительной части пособия приведены задания для самостоятельной работы студентов, составленные таким образом, чтобы проверить полноту полученных знаний и максимально закрепить формирующиеся профессиональные компетенции — уметь самостоятельно анализировать дефектную структуру и прогнозировать свойства оксидов, что открывает подходы к направленному синтезу материалов с заданными функциональными характеристиками.

Авторы учебного пособия — профессор, доктор химических наук И. Е. Анимица и доцент, кандидат химических наук Н. А. Кочетова — являются сотрудниками кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Уральского федерального университета, имеют многолетний опыт преподавательской и научной деятельности.

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические материалы на основе простых и сложных оксидов находят широкое применение в различных отраслях промышленности и техники в качестве катализаторов, люминофоров, материалов для специальной оптики, микро- и радиоэлектронной техники, огнеупоров, композиционных материалов, рабочих тел лазеров и др. Наиболее активно материаловедение оксидных систем стало развиваться после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в купратах в 1986 г. В настоящее время в связи с задачами повышения энергоэффективности и энергосбережения, необходимостью решения экологических проблем особую значимость приобрели оксидные материалы с высокими транспортными характеристиками, которые имеют реальные возможности применения в электрохимической энергетике. В частности, во всем мире ведутся разработки по созданию и коммерциализации энергоустановок на основе топливных элементов, так как твердооксидные топливные элементы — это наиболее перспективный тип источников энергии данного вида.

Для практической реализации важно иметь широкий выбор электролитов/проводников, отличающихся своими функциональными характеристиками, что дает возможность их адаптации к специфическим условиям работы разнообразных электрохимических систем. Поэтому, с точки зрения материаловедения, необходим широкий поиск перспективных оксидных матриц, обладающих проводимостью по различным видам носителей, например, как с униполярным ионным (кислородным, протонным), так и с электронным характером проводимости. Поиск новых материалов с необходимым комплексом свойств не может быть эмпирическим, сознательное достижение целевых характеристик требует точного знания разнообразных

процессов, происходящих при получении материала и его эксплуатации. На настоящий момент признанной и широко используемой является концепция точечных дефектов, которая объясняет влияние дефектности кристалла на его физико-химические свойства. Квазифизический подход успешно используется для описания и предсказания свойств различных материалов, позволяет решать проблемы допирования и нестехиометрии твердых тел.

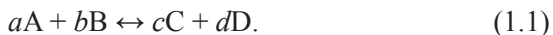
В настоящем учебном пособии основное внимание уделено процессам дефектообразования в простых и сложных оксидах при варьировании парциального давления кислорода (p_{O_2}) и паров воды (p_{H_2O}). Эти представления позволяют делать прогноз преобладающего типа дефектов и, далее, описывать транспортные свойства в широких интервалах температуры, p_{O_2} и p_{H_2O} . Также рассмотрены вопросы ограниченности квазихимического метода описания, представлены альтернативные теории.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТАХ В КРИСТАЛЛАХ

В данной главе кратко приведены основные представления квазихимического описания кристалла без детализации, без обсуждения механизмов образования дефектов и их возможного зарядового состояния. Более полная информация по теме достаточно широко представлена в научной и учебной литературе [см.: 1–5].

В реальных твердых телах всегда существует большое число разнообразных нарушений идеальной кристаллической структуры. Наличие атомных дефектов приводит к нарушению строгой периодичности кристаллической решетки и создает разупорядочение в кристалле. Практически все транспортные процессы в кристаллических веществах определяются их разупорядочением. Основы таких представлений были заложены в 1920–1930-х гг. в работах советского физика Я. И. Френкеля и немецких физико-химиков К. Вагнера и В. Шоттки. С тех пор в теории разупорядочения преобладающая роль отводится концепции точечных дефектов, главным достоинством которой является использование сравнительно простого математического аппарата и представлений классической физики и химии для описания явлений дефектообразования.

В основе теории лежит использование традиционного аппарата физической химии растворов. Дефектный кристалл представляют как разбавленный раствор дефектов в идеальной кристаллической решетке, причем решетку и дефекты каждого сорта следует рассматривать как независимые компоненты системы. Поэтому точечным дефектам каждого сорта i приписывают определенное значение химического потенциала. Рассмотрим гипотетическую реакцию с участием дефектов:



Изменение свободной энергии Гиббса в результате протекания этой реакции описывается выражением

$$\Delta G = (c\mu_c + d\mu_d) - (a\mu_A + b\mu_B). \quad (1.2)$$

Химический потенциал i -го компонента в рассматриваемой системе равен:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (1.3)$$

где a_i — активность i -го компонента, μ_i° — химический потенциал i -го компонента при стандартных условиях. Комбинируя выражения (1.2) и (1.3), получаем:

$$\Delta G = (c\mu_c^\circ + d\mu_d^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ) + RT \ln \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (1.4)$$

или

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (1.5)$$

где ΔG° — изменение свободной энергии при стандартных условиях.

В условиях равновесия $\Delta G = 0$, соответственно

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = -RT \ln K, \quad (1.6)$$

где K — константа равновесия реакции дефектообразования.

Поскольку $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, приходим к выражению

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (1.7)$$

или

$$K = K^\circ \exp\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right). \quad (1.8)$$

Таким образом, для реакций с участием дефектов можно применять закон действия масс. Такой подход позволяет рассчитать концентрации точечных дефектов, если известны значения констант равновесия рассматриваемых реакций. Для описания реакций с дефектами используют метод структурных элементов, предложенный Ф. Крёгером. По Крёгеру, точечные дефекты следует рассматривать

как квазичастицы, которые могут участвовать, соответственно, в квазихимических реакциях.

Обозначения точечных дефектов, которые будут использоваться далее, приведены в табл. 1 на примере оксида металла МО. Более подробно концепция квазихимического описания изложена в работе [1].

Таблица 1

Обозначения Крёгера — Винка для возможных точечных дефектов в решетке кристалла оксида двухвалентного металла МО

Дефекты в решетке кристалла	Обозначение
Идеальное состояние кристалла, отсутствие дефектов	Нуль
Атомы металла и кислорода в своих регулярных позициях	M_M^\times, O_O^\times
Вакансии в подрешетках кислорода и металла	$V_O^{\cdot\cdot}, V_M^{\cdot\cdot}$
Атомы кислорода и металла, находящиеся в междоузельных позициях	$M_i^{\cdot\cdot}, O_i^{\cdot\cdot}$
Электронные и дырочные дефекты	e', h'

Одним из достоинств квазихимического метода является возможность получения формул для концентрации дефектов от таких факторов, как температура, состав газовой атмосферы, концентрация примеси.

При записи квазихимических реакций с участием точечных дефектов необходимо учитывать следующие основные правила:

1. Материальный баланс (закон сохранения массы). Число атомов, участвующих в реакции, должно быть одинаковым до и после образования дефектов.

2. Электрический баланс (принцип электронейтральности). Суммарный эффективный заряд структурных элементов, участвующих в реакции, до и после образования дефектов должен быть одинаковым.

3. Сохранение соотношения числа узлов. В кристаллах имеется фиксированное соотношение между количеством мест атомов различного типа, которое определяется типом кристаллической

структуры. Поэтому квазихимические реакции образования дефектов необходимо записывать таким образом, чтобы это соотношение, присущее матричному кристаллу, не менялось в ходе реакции.

В рамках квазихимического подхода для оксида типа МО можно представить процесс разупорядочения, например, по Шоттки, в виде следующей квазихимической реакции:



В результате флуктуации энергии атомы М и О приобретают избыточную энергию, достаточную, чтобы покинуть регулярные узлы и выйти на поверхность кристалла ($M_M^{\times \text{ пов}}$, $O_O^{\times \text{ пов}}$), достраивая кристаллическую решетку. В объеме кристалла остаются незанятые позиции металла и кислорода — вакансии.

Константа равновесия для процесса (1.9) может быть представлена следующим образом:

$$K = \frac{[V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}] [M_M^{\times \text{ пов}}] [O_O^{\times \text{ пов}}]}{[M_M^{\times}] [O_O^{\times}]}. \quad (1.10)$$

Принимая во внимание, что $[M_M^{\times}] \gg [V_M'']$ и $[O_O^{\times}] \gg [V_O^{\bullet\bullet}]$, произведение концентраций регулярных узлов решетки можно считать постоянным; его обычно вводят в константу.

Поскольку атомы в объеме кристалла и на поверхности неразличимы, то уравнение (1.9) можно записать в упрощенном виде:



За нуль в такой записи принимается идеальное состояние кристалла, т. е. отсутствие дефектов.

Константа равновесия будет представлена выражением

$$K = [V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}]. \quad (1.12)$$

Аналогичный подход может быть использован для оксидов с разной стехиометрией и различными типами дефектов.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА РАВНОВЕСИЯ ДЕФЕКТОВ В ПРОСТЫХ ОКСИДАХ

2.1. Оксиды с собственным разупорядочением

Поскольку атмосфера воздуха содержит одну из составляющих компонентов кристалла (оксида), то для оксидов, находящихся в равновесии с газовой фазой, возможны процессы взаимодействия (обмена) с ней.

Условие термодинамического равновесия представляется равенством химического потенциала компонента в сосуществующих фазах ($T = \text{const}$):

$$\mu_i^{\text{газ}} = \mu_i^{\text{ТВ}}.$$

Химический потенциал кислорода в газовой фазе выражается известным соотношением:

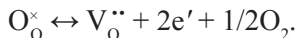
$$\mu_{\text{O}_2}^{\text{газ}} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln a_{\text{O}_2}.$$

При изменении активности кислорода (a_{O_2}), т. е. изменении химического потенциала кислорода в газовой фазе, меняется и химический потенциал кислорода в твердой фазе. Чаще в экспериментальных работах вместо активности кислорода используется величина парциального давления кислорода (p_{O_2}), которую будем использовать далее по тексту¹.

Допустим, парциальное давление кислорода над оксидом понизилось. Тогда система будет стремиться прийти в равновесие за счет выравнивания химических потенциалов кислорода в твердой и газовой фазах. Следовательно, химический потенциал кислорода в твердой фазе будет уменьшаться, а это означает, что концентрация

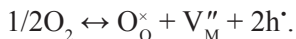
¹ Важно помнить, что, проводя измерения в широких областях a_{O_2} , корректнее использовать понятие активности кислорода.

кислорода в твердой фазе должна понизиться, что может быть реализовано за счет выхода кислорода из решетки в газовую фазу. Для оксида MO с собственным разупорядочением по Шоттки процесс может быть записан следующим образом:



Таким образом, выход кислорода в газовую фазу из регулярного узла решетки сопровождается образованием вакансии кислорода и соответствующего числа электронов. При этом происходит изменение стехиометрии оксида в сторону уменьшения содержания кислорода $\text{MO}_{1-\delta}$.

При повышении парциального давления кислорода над оксидом система также будет стремиться прийти в равновесие, и при выравнивании химических потенциалов кислорода в обеих фазах концентрация кислорода в оксиде должна повыситься. Растворение кислорода в кристалле из газовой фазы предполагает встраивание его в решетку оксида. Для рассматриваемого примера — оксида MO с разупорядочением по Шоттки — этот процесс может быть представлен как появление дополнительного кислородного узла (доставление кристаллической решетки). Однако в соответствии с условием сохранения числа мест решетки должно появиться дополнительное катионное место и сохраниться соотношение 1 : 1. Это равносильно появлению одной вакансии металла, заряд которой компенсируется появлением соответствующего числа дырок. В квазихимическом формализме процесс может быть представлен следующей реакцией:



Стехиометрия оксида смещается в сторону увеличения содержания кислорода $\text{MO}_{1+\delta}$.

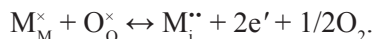
Таким образом, при варьировании парциального давления кислорода над оксидом стехиометрия оксида нарушается, избыточное содержание одного из компонентов реализуется за счет преобладания одного типа атомных дефектов над другим.

Для оксида MO с другими типами разупорядочения — по Френкелю и анти-Френкелю — можно предполагать следующие процессы при варьировании pO_2 .

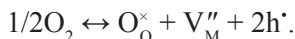
Собственные атомные дефекты оксида MO с разупорядочением по Френкелю:



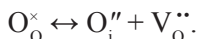
Область низких pO_2 :



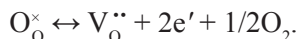
Область высоких pO_2 :



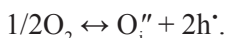
Собственные атомные дефекты оксида MO с разупорядочением по анти-Френкелю:



Область низких pO_2 :



Область высоких pO_2 :



Важной задачей физической химии твердого тела является термодинамический анализ дефектных состояний, изучение дефектной структуры кристаллов, определение вида и концентрации дефектов, установление взаимосвязи дефектности и свойств кристаллических материалов. Теоретический анализ дефектных состояний в твердом теле обычно проводится в следующей последовательности:

- составление уравнений реакций дефектообразования;
- запись соответствующих констант равновесия и формирование системы математических уравнений;
- решение полученной системы уравнений с целью определения аналитической зависимости концентрации дефектов разных типов от парциального давления компонентов системы и температуры.

Наиболее наглядно представить изменение концентрации дефектов при варьировании парциального давления кислорода над оксидом можно с помощью так называемых диаграмм Крёгера — Винка — это представление изменений концентраций дефектов, которые обусловлены изменением активности компонентов в твердой фазе, при установлении равновесия с газовой фазой с различным парциальным давлением летучего компонента ($\lg[def] = f(\lg pO_2)$, $[def]$ — долевая концентрация дефектов). Поскольку при построении диаграмм Крёгера — Винка используется метод аппроксимации Броуэра, то их еще называют «диаграммы Броуэра».

Процессы дефектообразования в оксиде типа M_2O_3

Проиллюстрируем роль влияния pO_2 на процессы дефектообразования более подробно. Рассмотрим оксид M_2O_3 с собственными атомными дефектами по Шоттки, находящийся в равновесии с газовой атмосферой, содержащей кислород (при условии $T = \text{const}$). При этом будем полагать, что вакансии полностью ионизированы, концентрации дефектов невелики и взаимодействием дефектов можно пренебречь, а металл нелетуч.

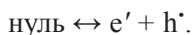
Собственные атомные дефекты в оксиде:



Константа равновесия данной реакции:

$$K_1 = [V_M''']^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3$$

Собственные электронные дефекты:



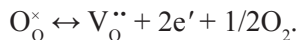
Константа равновесия:

$$K_2 = [e'][h^{\bullet}] = np$$

(для простоты записи равновесные концентрации электронов и дырок принято обозначать n и p).

Далее рассмотрим процессы дефектообразования для кристалла M_2O_3 с учетом его взаимодействия с кислородом. В области низких

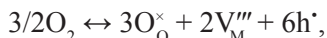
pO_2 выход кислорода в газовую фазу из регулярного узла решетки сопровождается образованием вакансии кислорода и соответствующего числа электронов:



Константа равновесия данной реакции:

$$K_3 = [V_O^{\cdot\cdot}]n^2pO_2^{1/2}.$$

В области высоких pO_2 встраивание кислорода в решетку приводит к формированию нового кислородного узла. В соответствии с условием сохранения числа мест решетки происходит формирование вакансий в металлической подрешетке. Электронейтральность обеспечивается появлением дырок; соответствующая квазихимическая реакция может быть записана следующим образом:



а ее константа равновесия как

$$K_4 = [V_M^{\prime\prime\prime}]^2p^6pO_2^{-3/2}.$$

Полное условие электронейтральности (ПУЭН):

$$3[V_M^{\prime\prime\prime}] + n = 2[V_O^{\cdot\cdot}] + p.$$

Применяя метод Броуэра, ПУЭН, в зависимости от конкретных условий, можно аппроксимировать несколькими частными равенствами, т. е. аппроксимировать двумя наибольшими слагаемыми. Иными словами, можно без больших погрешностей найти зависимости концентрации дефектов от парциального давления кислорода $[def] = f(pO_2)$, принимая во внимание, что для конкретного интервала pO_2 будут доминировать определенные дефекты. Например:

1. Область *низких* pO_2 . Доминирующие дефекты — вакансии кислорода и электроны, т. е. $[V_O^{\cdot\cdot}]$, $n \gg [V_M^{\prime\prime\prime}]$, p . Соответственно условие электронейтральности (УЭН) может быть представлено равенством $n = 2[V_O^{\cdot\cdot}]$.

Тогда концентрации остальных дефектов можно выразить следующим образом:

$$K_3 = [V_O^{\bullet\bullet}](2[V_O^{\bullet\bullet}])^2 pO_2^{1/2} = 4[V_O^{\bullet\bullet}]^3 pO_2^{1/2},$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \sqrt[3]{\frac{K_3}{4}} pO_2^{-1/6} = \text{const} \cdot pO_2^{-1/6},$$

соответственно

$$n = \text{const} \cdot pO_2^{-1/6},$$

$$p = \frac{K_2}{n} = \frac{K_2}{\text{const} \cdot pO_2^{-1/6}} = \text{const} \cdot pO_2^{1/6}.$$

$$[V_M^{\bullet\bullet}]^2 = \frac{K_1}{[V_O^{\bullet\bullet}]^3},$$

следовательно,

$$[V_M^{\bullet\bullet}] = \frac{(K_1)^{1/2}}{[V_O^{\bullet\bullet}]^{3/2}} = K_1^{1/2} \left(\sqrt[3]{\frac{K_3}{4}} \right)^{-3/2} (pO_2)^{3/2 \times 1/6} = \text{const} \cdot pO_2^{1/4}.$$

2. В области *средних* pO_2 концентрации дефектов в металлической и кислородной подрешетках соизмеримы. Для такого стехиометрического (или почти стехиометрического) состава оксида можно рассмотреть два возможных условия аппроксимации:

а) Концентрация атомных дефектов значительно выше концентрации электронных дефектов $[V_O^{\bullet\bullet}], [V_M^{\bullet\bullet}] \gg n, p$. Тогда условие аппроксимации следующее: $3[V_M^{\bullet\bullet}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$.

Следовательно, $K_1 = [V_M^{\bullet\bullet}]^2 (3/2[V_M^{\bullet\bullet}])^3$ или $K_1 = (3/2[V_O^{\bullet\bullet}])^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3$,

$$[V_M^{\bullet\bullet}] = \text{const}, [V_O^{\bullet\bullet}] = \text{const}.$$

Таким образом, концентрации атомных дефектов не зависят от давления кислорода в газовой фазе.

Решение системы уравнений для других дефектов следующее:

$$n = \frac{K_3^{1/2}}{[V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2}} pO_2^{-1/4} = K_3' \cdot pO_2^{-1/4},$$

$$p = \frac{K_2}{n} = K_2' \cdot pO_2^{1/4}.$$

б) Концентрация электронных дефектов значительно выше концентрации атомных дефектов. Тогда аппроксимация условия электронейтральности выражается равенством:

$$n = p = \sqrt{K_2}.$$

Концентрации остальных дефектов могут быть выражены следующим образом:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{K_3}{n^2} \cdot pO_2^{-1/2} = K_3'' \cdot pO_2^{-1/2},$$

$$[V_M^{\bullet\bullet\bullet}] = \left(\frac{K_4}{p^6 pO_2^{-3/2}}\right)^{1/2} = K_4' \cdot pO_2^{3/4}.$$

3. В области *высоких* pO_2 выбор аппроксимации следующий:

$$3[V_M^{\bullet\bullet\bullet}] = p, \text{ так как } [V_M^{\bullet\bullet\bullet}], p \gg [V_O^{\bullet\bullet}], n.$$

Соответственно имеем:

$$K_4 = [V_M^{\bullet\bullet\bullet}]^2 (3[V_M^{\bullet\bullet\bullet}])^6 pO_2^{-3/2} = 3^6 [V_M^{\bullet\bullet\bullet}]^8 pO_2^{-3/2},$$

$$[V_M^{\bullet\bullet\bullet}] = \text{const} \cdot pO_2^{3/16},$$

$$p = \text{const} \cdot pO_2^{3/16},$$

$$n = \text{const} \cdot pO_2^{-3/16},$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \text{const} \cdot pO_2^{-1/8}.$$

Как видно, концентрация любого дефекта пропорциональна парциальному давлению кислорода в некоторой степени $[def] = \text{const} \cdot pO_2^{\pm 1/m}$, поэтому логарифмы концентрации дефектов являются линейными функциями $\lg pO_2$. Значения параметра m определяются степенями окисления металла и эффективными зарядами дефектов (табл. 2).

Графические зависимости $\lg[def] - \lg pO_2$ позволяют наглядно представить изменение концентрации дефектов при варьировании парциального давления кислорода над оксидом. Диаграммы концентрации дефектов в зависимости от давления кислорода в газовой фазе приведены на рис. 1.

**Тангенсы углов наклона зависимостей концентрации дефектов
в M_2O_3 от парциального давления кислорода**

Условие электронейтральности	Тип дефектов			
	n	p	$[V_O^{\bullet\bullet}]$	$[V_M^{\bullet\bullet\bullet}]$
$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$	-1/6	1/6	-1/6	1/4
(а) $3[V_M^{\bullet\bullet\bullet}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$	-1/4	1/4	0	0
(б) $n = p$	0	0	-1/2	3/4
$3[V_M^{\bullet\bullet\bullet}] = p$	-3/16	3/16	-1/8	3/16

Как показано на рис. 1, стехиометрическому составу оксида соответствуют определенные термодинамические параметры T и pO_2 . Стехиометрический состав оксида реализуется при условии $3[V_M^{\bullet\bullet\bullet}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. Для случая (а) он соответствует области парциальных давлений кислорода, для случая (б) стехиометрический состав оксида соответствует одному значению pO_2 для данной T .

Выбор конкретного условия аппроксимации из возможных вариантов (а) и (б) зависит от свойств кристалла, т. е. определяется энергией образования дефекта. Доминирующими будут те дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии. Для кристаллов, у которых ширина запрещенной зоны (E_g) большая, можно предполагать реализацию доминирующего атомного разупорядочения, так как энергия образования атомного дефекта (E_f) будет меньше: $E_g > E_f$. Соответственно константы электронного и атомного разупорядочения будут соотноситься как $K < K_f$. В твердых телах их цветность может свидетельствовать об электронных переходах через запрещенную зону [см.: 2]. Так, для оксидов с шириной запрещенной зоны больше ~ 3 эВ электронные переходы через нее регистрируются в ультрафиолетовой области спектра, поэтому их кристаллы бесцветны. Как правило, такие оксиды характеризуются устойчивыми степенями окисления металла и низкой электронной проводимостью. Если ширина запрещенной зоны составляет 1.7–3 эВ, то электронные переходы через нее отвечают линиям в видимой части спектра. Если ширина запрещенной

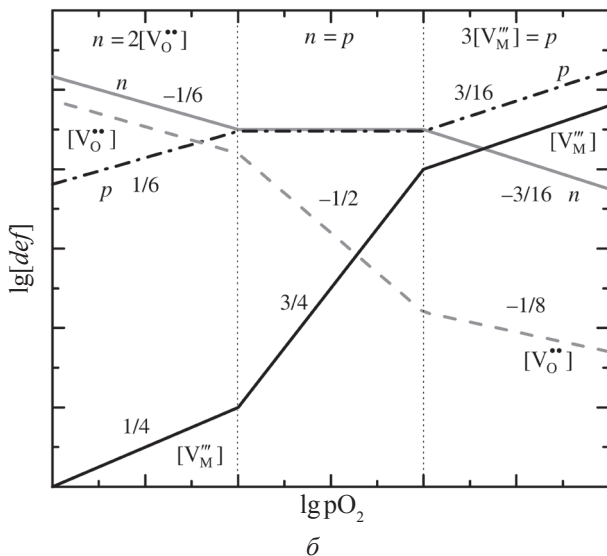
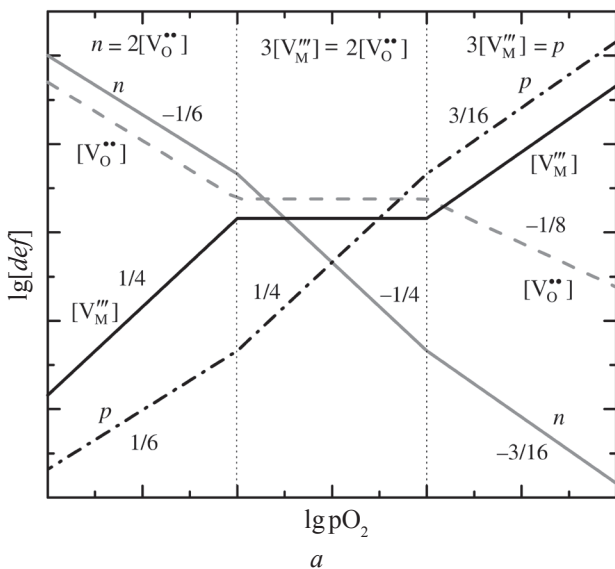


Рис. 1. Зависимости концентраций дефектов от парциального давления кислорода в M_2O_3 , в средних значениях pO_2 преобладает атомное (а) разупорядочение или электронное (б) разупорядочение

зоны меньше 1.7 эВ, то оксид будет иметь темную окраску, и у него можно предполагать высокую электронную проводимость. Таким образом, цвет оксида может служить критерием для первичной оценки при выборе модели дефектообразования.

Какой тип *атомного* разупорядочения будет характерен для того или другого оксида, а также определяться энергетикой образования дефекта, которая может быть принципиально определена расчетными методами. Например, для оксида цинка со структурой вюстита, который имеет ширину запрещенной зоны 3.4 эВ, расчеты дают следующие энергии образования дефектов (табл. 3) [6].

Таблица 3

Расчетные значения энергии образования дефектов в ZnO со структурой вюстита [6]

Дефект	Энергия образования, эВ
$Zn_i^{\bullet\bullet}$	0.57
V_{Zn}''	1.40
$V_O^{\bullet\bullet}$	1.70
V_O^\times	2.36
O_i''	1.14

Исходя из этих данных, очевидно, что в кристалле ZnO будет реализовываться образование межузельного атома металла, а не разупорядочение по Шоттки.

Дефектность оксидов MO_2 ($M = Zr, Hf, Th, Ce$)

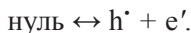
Для оксидов со структурой флюорита MO_2 равновесие дефектов при стехиометрических условиях можно представить антифренкелевским разупорядочением, и при условии полной ионизации дефектов уравнение дефектообразования представляется в виде



Применив к данной реакции закон действующих масс, получаем ($[O_O^\times] = \text{const}$):

$$K_1 = [V_O^{\bullet\bullet}][O_i''].$$

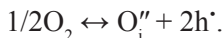
Образование электронных дефектов можно представить как процесс:



Соответственно константа равновесия данной реакции запишется как

$$K_2 = [e'][h^\bullet] = np.$$

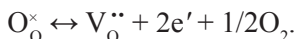
При парциальных давлениях кислорода больших, чем давление кислорода, соответствующее стехиометрическому составу, кислород из газовой фазы встраивается в решетку оксида. Этот избыточный кислород занимает междоузельные позиции, другими словами, оксид становится металлодефицитным, и $[O_i''] > [V_O^{\bullet\bullet}]$. Электронейтральность кристаллической решетки обеспечивается образованием дырок:



Константа равновесия этой реакции имеет вид

$$K_3 = [O_i'']p^2pO_2^{-1/2}.$$

При парциальных давлениях кислорода меньших, чем давление кислорода, соответствующее стехиометрическому составу, кислород из регулярной позиции переходит в газовую фазу, образуя вакансию кислорода. Следовательно, оксид MO_2 становится кислорододефицитным, т. е. $[V_O^{\bullet\bullet}] > [O_i'']$. Положительный заряд $V_O^{\bullet\bullet}$ компенсируется образованием соответствующего числа электронов. Данный процесс может быть представлен следующей квазихимической реакцией:



Константа равновесия имеет вид

$$K_4 = [V_O^{\bullet\bullet}]n^2pO_2^{1/2}.$$

ПУЭН можно записать следующим образом:

$$2[O_i''] + n = 2[V_O''] + p.$$

Применяя метод Броуэра, ПУЭН, в зависимости от того, в каком диапазоне давлений кислорода рассматривается система, можно аппроксимировать несколькими частными равенствами.

Рассмотрим кристалл, находящийся в равновесии с кислородом при достаточно *высоких* парциальных давлениях кислорода. Повышение давления, в соответствии с квазихимическими представлениями, приведет к повышению концентрации междоузельного кислорода и дырок. Поскольку эти дефекты будут доминирующими ($[O_i''], p \gg [V_O''], n$), то условие электронейтральности будет аппроксимироваться следующим равенством:

$$2[O_i''] = p.$$

Для этого частного случая найдем вид функциональных зависимостей концентрации дефектов от парциального давления кислорода ($T = \text{const}$), решив систему уравнений. Зависимости будут иметь следующий вид:

$$[O_i''] = (K_3/4)^{1/3} pO_2^{1/6},$$

$$p = (2K_3)^{1/3} pO_2^{1/6},$$

$$p = K_4 K_1^{-1/2} (K_3/4)^{1/3} pO_2^{-1/6} = K' \cdot pO_2^{-1/6},$$

$$[V_O''] = K_4 K_2^{-2} (2K_3)^{2/3} \cdot pO_2^{-1/6}.$$

При некоторых *средних* давлениях кислорода, когда состав оксида близок к стехиометрическому и концентрации атомных дефектов соизмеримы, очевидно, что условие аппроксимации будет следующим: $[O_i''] = [V_O'']$.

Поскольку концентрация этих дефектов не зависит от давления кислорода, тогда $[O_i''] = [V_O''] = K_1^{1/2} = \text{const}$.

Решение системы уравнений для других дефектов следующее:

$$p = K_3^{1/2} [O_i'']^{-1/2} pO_2^{1/4} = K_3' \cdot pO_2^{1/4},$$

$$n = K_4^{1/2} [V_{O^{\bullet\bullet}}]^{-1/2} pO_2^{1/4} = K_4' \cdot pO_2^{-1/4}.$$

Для области *низких* давлений кислорода, в соответствии с уравнением электронейтральности, доминировать будут вакансии кислорода и электроны, т. е. $[V_{O^{\bullet\bullet}}], n \gg [O_i''], p$. Соответственно условие аппроксимации следующее: $n = 2[V_{O^{\bullet\bullet}}]$.

Концентрации дефектов зависят от парциального давления кислорода следующим образом:

$$n, [V_{O^{\bullet\bullet}}] \sim pO_2^{-1/6},$$

$$p, [O_i''] \sim pO_2^{1/6}.$$

Функциональная зависимость концентрации дефектов от парциального давления кислорода в двойных логарифмических координатах $\lg[def] = f(\lg pO_2)$ ($[def]$ — долевая концентрация дефектов) для каждой из рассмотренных областей будет представляться прямой с наклоном, равным $\frac{d \lg[def]}{d \lg pO_2}$. Для построения графика всю область парциальных давлений кислорода условно можно разделить на три участка:

1) в области низких pO_2 кислородные вакансии и электроны являются доминирующими дефектами, и их концентрации уменьшаются с увеличением pO_2 ;

2) в области средних pO_2 атомные дефекты доминируют, и их концентрации не зависят от pO_2 ;

3) в области высоких pO_2 междоузельный кислород и дырки являются доминирующими дефектами, и их концентрации увеличиваются с увеличением pO_2 .

На рис. 2 схематично представлены зависимости концентрации дефектов ZrO_2 от давления кислорода в газовой фазе.

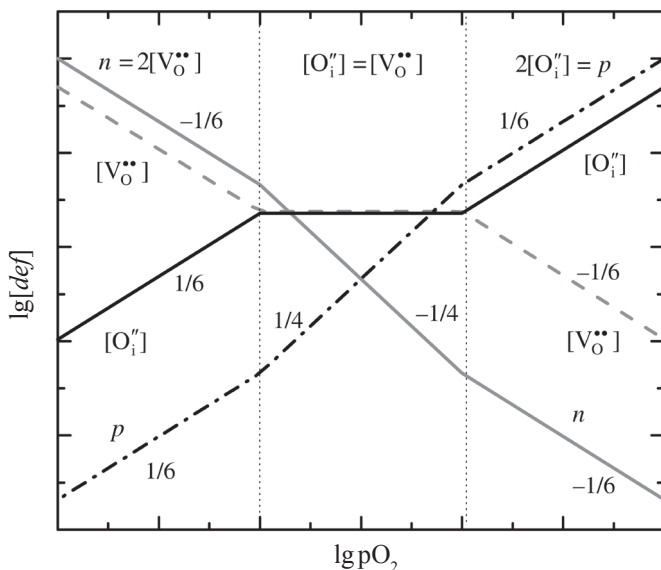


Рис. 2. Зависимости концентраций дефектов от парциального давления кислорода в ZrO_2

Анализ дефектной структуры — это непростая и важная задача, решение которой позволяет объяснить изменение свойств материала при варьировании таких параметров, как температура и парциальное давление неметалла. Изотермические зависимости проводимости σ от парциального давления кислорода используются часто не только для аттестации материала, но и для выбора модели дефектообразования по анализу наклона экспериментальных кривых $\lg \sigma = f(p\text{O}_2)$, так как характерный вид данных зависимостей будет определяться конкретным типом и зарядом дефекта.

Электропроводность i -го сорта (σ_i) частиц определяется их концентрацией и подвижностью в соответствии с формулой

$$\sigma_i = Z_i e U_i C_i$$

где $Z_i e$ — заряд носителя, U_i — подвижность и C_i — концентрация i -го сорта частиц.

Предполагая, что подвижность носителя не зависит от pO_2 , можно принять, что график зависимости $\lg \sigma = f(pO_2)$ будет иметь такой же тангенс угла наклона, как и концентрация дефекта, т. е.

$$1/m = \frac{d \lg \sigma_i}{d \lg pO_2} = \frac{d \lg C_i}{d \lg pO_2}. \text{ На практике обычно проводят измерения}$$

общей проводимости ($\sigma_{\text{общ}}$), которая является суммой парциальных $\sigma_{\text{общ}} = \sum_i \sigma_i$, поэтому вид зависимости в координатах $\lg \sigma_{\text{общ}} - \lg pO_2$

будет определяться наибольшим слагаемым σ_i . В общем случае

общая проводимость складывается из ионной и электронной, и в широкой области pO_2 наклон зависимости $\lg \sigma_{\text{общ}} = f(pO_2)$ может принципиально изменяться от нуля до значений $\pm 1/m$, характеризующих доминирующую электронную проводимость n - или p -типа.

В качестве примера на рис. 3 представлены изотермы общей проводимости тетрагональной модификации оксида циркония ZrO_2 при варьировании парциального давления кислорода. Можно видеть, что в области высоких pO_2 ($>10^{-8}$ атм) проводимость слабо зависит от pO_2 и определяется доминирующим кислород-ионным транспортом (условие электронейтральности $[O_i'] = [V_O^{..}] = \text{const}$). При понижении pO_2 появляется вклад электронной проводимости (n -типа) и общая электропроводность увеличивается, зависимость имеет отрицательный наклон. В данном случае интервал изученных давлений кислорода соответствует окрестностям «стехиометрического» состава, т. е. общая проводимость складывается из ионной, не зависящей от pO_2 , и электронной: $\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{эл}} = \sigma_{\text{ион}} + A(pO_2)^{-1/4}$. С увеличением температуры область плато, т. е. доминирующего кислород-ионного переноса, сужается, что отражает большие энергии активации проводимости электронных носителей по сравнению с ионными.

Как видно из рис. 3, в интервале изученных давлений кислорода не реализуется электронная проводимость p -типа².

² Исследования дефектной структуры ZrO_2 , имеющего моноклинную модификацию (устойчива при температурах до 1100 °C), показали, что преобладающими дефектами в низких парциальных давлениях кислорода $pO_2 < 10^{-19}$ атм являются двукратно ионизированные вакансии кислорода $V_O^{..}$, а при парциальном давлении $pO_2 > 10^{-19}$ атм — однократно ионизированные междоузельные атомы кислорода O_i' . Оксид циркония является

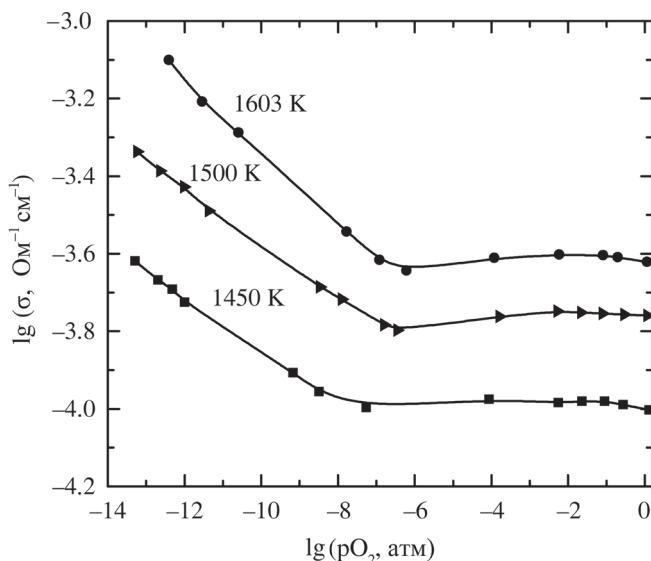


Рис. 3. Зависимость общей электропроводности тетрагональной модификации ZrO_2 от парциального давления кислорода [7, с. 182]

Дефектная структура других оксидов со структурой флюорита MO_2 описывается аналогичным образом. Можно лишь отметить особенность CeO_2 , у которого наблюдается в широкой области температур и $p\text{O}_2$ n -тип проводимости. В частности, расчетами было показано, что из возможных типов атомного разупорядочения:

по Френкелю: $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times} \leftrightarrow \text{V}_{\text{Ce}}^{4'} + \text{Ce}_{\text{i}}^{4+}$;

по анти-Френкелю: $\text{O}_{\text{O}}^{\times} \leftrightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_{\text{i}}^{\bullet\bullet}$;

по Шоттки: $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times} + 2\text{O}_{\text{O}}^{\times} \leftrightarrow \text{V}_{\text{Ce}}^{4'} + 2\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{CeO}_2^{\text{нов}}$,

энергетически может реализоваться только антифренкелевское разупорядочение [9].

Электропроводность оксида CeO_2 не зависит от $p\text{O}_2$ (т. е. характеризуется ионным типом проводимости) только в области высоких $p\text{O}_2$ при температурах ниже 600°C (рис. 4) [10]. При понижении $p\text{O}_2$ наблюдается область n -типа проводимости, наклон этой зависимости

преимущественно ионным проводником при температурах ниже 700°C и электронным проводником в интервале $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ при $10^{-22} \leq p\text{O}_2 \leq 1$ атм [8].

с повышением температуры меняется от $-1/4$ до $-1/6$, что соответствует доминированию условия $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. Электроны, которые появляются в восстановительных условиях в оксидах с ионно-ковалентным характером связи, являются локализованными носителями.

Легкость реализации процесса восстановления для CeO_2 объясняется локализацией электрона на атомах церия, что означает понижение его степени окисления и появление в узлах кристаллической решетки Ce^{+3} . В квазихимическом описании это можно представить как $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times} + e' \leftrightarrow \text{Ce}_{\text{Ce}}'$. Поэтому условие электронейтральности может быть записано иным образом: $[\text{Ce}_{\text{Ce}}'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. Транспорт такого электрона описывается в модели полярона малого радиуса. Процесс выхода кислорода из узла решетки можно записать вместо $\text{O}_O^{\times} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2\text{O}_2$ как $2\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times} + \text{O}_O^{\times} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2\text{Ce}_{\text{Ce}}' + 1/2\text{O}_2$.

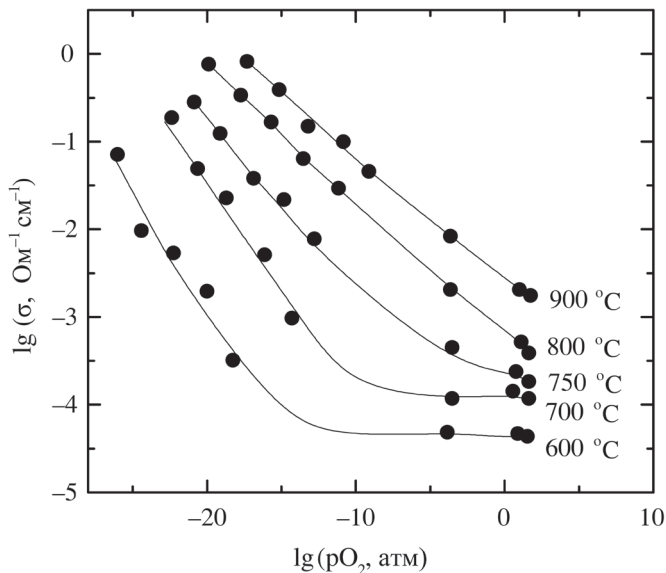


Рис. 4. Зависимость электропроводности CeO_2 от парциального давления кислорода [10, с. 1494]

Обобщая представленный выше материал, можно заключить, что наличие в кристалле дефектов Шоттки, Френкеля и анти-Френкеля

не приводит к изменению стехиометрии кристалла, поэтому их еще называют стехиометрическими дефектами. Однако при варьировании pO_2 происходит обмен компонентами между кристаллом и внешней средой, поэтому нарушается баланс между концентрациями атомных дефектов, что приводит к нарушению стехиометрии. Проблемы квазихимического описания нестехиометричных оксидов будут рассмотрены ниже в разд. 2.3.

2.2. Влияние примесей на равновесия дефектов в кристалле

Количество вакансий в оксидах, не содержащих примесей, обычно невелико, порядка нескольких десятых процента, поэтому электропроводность их невысока. Значительно увеличить число вакансий в кристаллической решетке возможно введением допирующей добавки — оксида с иным зарядом катиона. Так, для оксидов ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2 , имеющих структуру типа флюорита, допирование оксидами двух- и трехвалентных металлов CaO , SrO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 и другими, позволяет получить твердые растворы с высокой кислород-ионной проводимостью. Это достигается благодаря созданию примесного разупорядочения в кислородной подрешетке (дополнительно также стабилизируется кубическая структура). Наиболее широкое применение нашли твердые электролиты на основе ZrO_2 , например, в высокотемпературных электрохимических устройствах различного назначения (топливных элементах, кислородных насосах, электролизерах и газоанализаторах кислородсодержащих газов).

Рассмотрим более подробно влияние примеси на дефектную структуру оксида на конкретном примере. Предположим, что в оксид ZrO_2 введена примесь CaO , при этом происходит образование твердого раствора замещения, т. е. атомы кальция встают на регулярные позиции циркония. Процесс растворения примеси можно записать следующим образом:



Данное уравнение показывает, что введение одного атома кальция в решетку оксида циркония, в соответствии с законом сохранения числа мест в кристалле ZrO_2 , будет сопровождаться образованием одной вакансии кислорода. Эффективный заряд примесного дефекта Ca''_{Zr} равен разности между зарядом примесного атома и зарядом атома кристалла, который примесный атом заместил в узле кристаллической решетки. Формулу твердого раствора можно представить как $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}(V_O)_x$. ПУЭН для такого примесного кристалла запишется выражением

$$2[O_i'] + 2[Ca''_{Zr}] + n = 2[V_O''] + p.$$

Меняя в широких пределах pO_2 , для допированного оксида циркония можно записать квазихимические уравнения процессов дефектообразования, аналогичные уравнениям для недопированного ZrO_2 . В соответствии с методом Броуэра, при аппроксимации полного условия электронейтральности двумя наибольшими членами условие электронейтральности может быть представлено несколькими предельными случаями. В области низких и высоких pO_2 условия аппроксимации, а следовательно, наклоны зависимостей концентраций дефектов остаются такими же, как для недопированного ZrO_2 .

Очевидно, основное влияние примеси на доминирующий тип дефектов оксида будет проявляться в области средних pO_2 . Поскольку концентрация примеси задает концентрацию вакансий кислорода, то $[O_i'] \neq [V_O'']$, и для допированного оксида циркония в этой области давлений кислорода происходит смена преобладающих типов дефектов, условие электронейтральности будет следующим: $[Ca''_{Zr}] = [V_O'']$.

Для данной области pO_2 найдем функциональные зависимости концентраций дефектов от парциального давления кислорода. Концентрация примеси не зависит от pO_2 , т. е. $[Ca''_{Zr}] = \text{const}$ и, следовательно, $[V_O''] = \text{const}$. Поскольку $K_1 = [V_O''] [O_i']$, концентрация межузельных ионов кислорода также является постоянной $[O_i'] = \text{const}$. Из соотношения $K_4 = [V_O''] n^2 pO_2^{1/2}$ можно выразить концентрацию электронов, которая пропорциональна $n \sim pO_2^{-1/4}$. Принимая во внимание, что $K_2 = np$, получаем $p \sim pO_2^{1/4}$.

Из полного условия электронейтральности вытекает еще одно — четвертое — условие аппроксимации: $2[\text{Ca}_{\text{Zr}}''] = p$. Очевидно, что эта область на диаграмме Крёгера — Винка будет располагаться как промежуточная между областью высоких и средних $p\text{O}_2$.

Концентрация примеси не зависит от $p\text{O}_2$, т. е. для данного условия $[\text{Ca}_{\text{Zr}}''] = \text{const}$ и, следовательно, $p = \text{const}$. Принимая во внимание, что $K_2 = np$, можно найти, что $n = \text{const}$. Из выражения $K_4 = [\text{V}_{\text{O}}'']n^2p\text{O}_2^{1/2}$ можем выразить концентрацию вакансий кислорода $[\text{V}_{\text{O}}''] \sim p\text{O}_2^{-1/2}$. А из соотношения $K_1 = [\text{V}_{\text{O}}''][\text{O}_i'']$ следует, что $[\text{O}_i''] \sim p\text{O}_2^{1/2}$.

В табл. 4 представлены наклоны зависимостей $\lg[\text{def}] = f(\lg p\text{O}_2)$.

На рис. 5 представлена диаграмма Крёгера — Винка для оксида ZrO_2 , допированного CaO . В реальных экспериментальных условиях (T , $p\text{O}_2$) не все области, представленные на рис. 5, могут быть реализованы. Так, для допированного ZrO_2 введение акцепторной примеси приводит не только к значительному росту кислород-ионной проводимости, но и расширению $p\text{O}_2$ -области электролитической проводимости, а проводимость n -типа реализуется только при давлениях кислорода ниже 10^{-23} атм и температурах 1000°C [11]. Электропроводность в широком интервале $p\text{O}_2$ остается кислород-ионной и не зависит от $p\text{O}_2$ [12; 13].

Таблица 4

Тангенсы угла наклона зависимостей концентрации дефектов от парциального давления кислорода на примере ZrO_2 , допированного CaO

Условие электронейтральности	Тип дефектов			
	n	p	$[\text{V}_{\text{O}}'']$	$[\text{O}_i'']$
$n = 2[\text{V}_{\text{O}}'']$	-1/6	1/6	-1/6	1/6
$[\text{Ca}_{\text{Zr}}''] = [\text{V}_{\text{O}}'']$	-1/4	1/4	0	0
$2[\text{Ca}_{\text{Zr}}''] = p$	0	0	-1/2	1/2
$2[\text{O}_i''] = p$	-1/6	1/6	-1/6	1/6

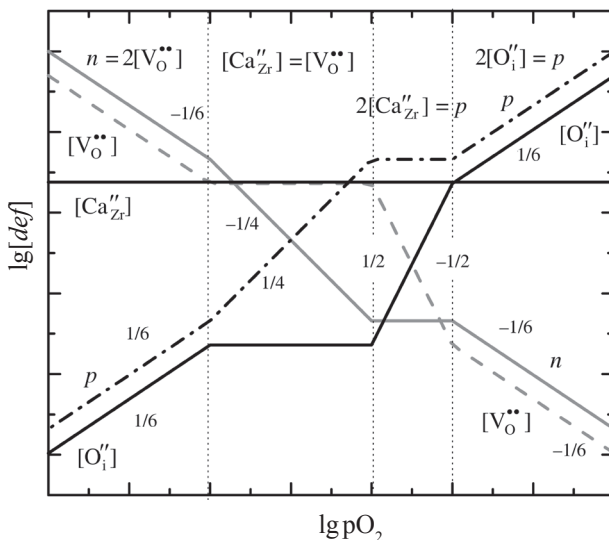


Рис. 5. Диаграмма Крѣгера — Винка для оксида ZrO_2 , допированного CaO

Интересно также проанализировать изменение электропроводности оксида от концентрации допанта. На рис. 6 приведены экспериментальные данные для оксида циркония, допированного оксидом иттрия Y_2O_3 . Видно, что с увеличением концентрации акцепторного допанта проводимость закономерно растет, однако рост наблюдается только в ограниченной небольшой области концентраций. При высоких концентрациях допанта проводимость значимо падает, особенно при температурах ниже 1000°C . Данный факт объясняется возможным взаимодействием атомных дефектов с образованием ассоциатов типа $\text{Y}_{\text{Zr}}' + [\text{V}_{\text{O}}^{..}] = (\text{Y}_{\text{Zr}}' + \text{V}_{\text{O}}^{..})'$ или $2\text{Y}_{\text{Zr}}' + [\text{V}_{\text{O}}^{..}] = (\text{Y}_{\text{Zr}}' - \text{V}_{\text{O}}^{..} - \text{Y}_{\text{Zr}}')^\times$ [14].

На рис. 7, 8 в качестве примера представлены диаграммы Крѣгера — Винка для оксида M_2O_3 с разупорядочением по Шоттки, допированного акцепторной и донорной примесью.

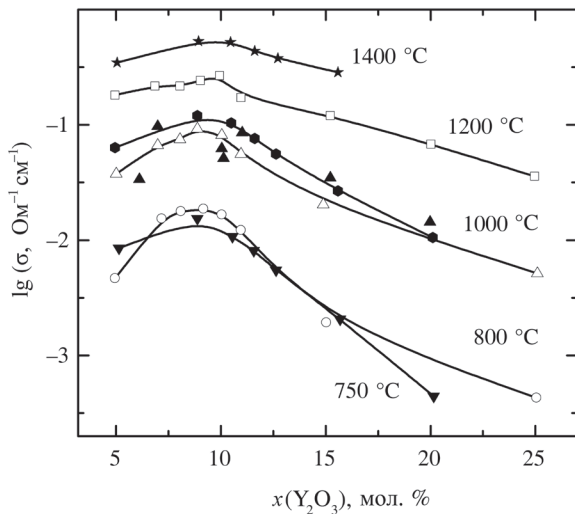


Рис. 6. Проводимость допированного ZrO_2 от концентрации Y_2O_3 : светлые значки — [15]; темные значки — [16]; темные треугольники при 1000 °C — [17]; приводится по [18, с. 225]

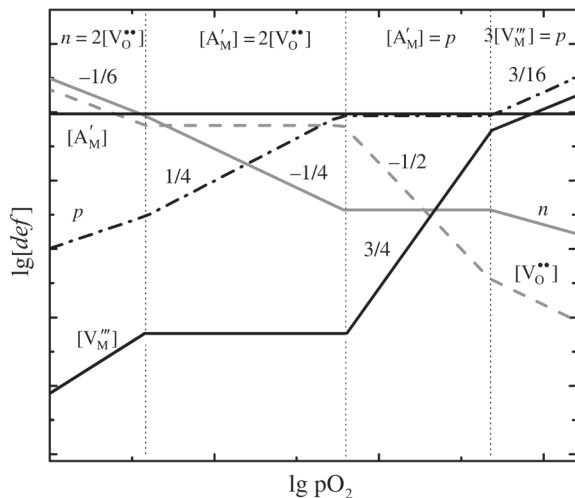


Рис. 7. Диаграмма Крёгера — Винка зависимости концентрации дефектов в акцепторно-допированном оксиде M_2O_3 от парциального давления кислорода, допант АО. ПУЭН: $n + [A_M'] + 3[V_M'''] = p + 2[V_O'']$

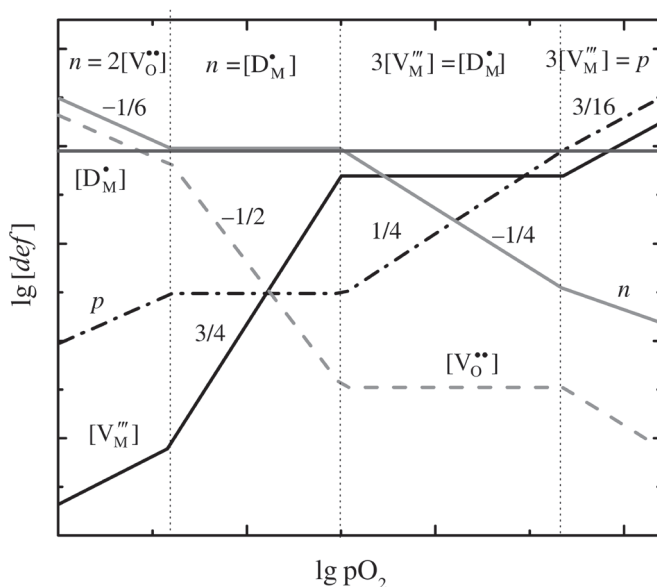
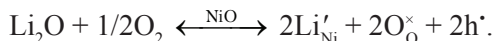


Рис. 8. Диаграмма Крёгера — Винка зависимости концентрации дефектов в донорно-допированном оксиде M_2O_3 от парциального давления кислорода, допант DO_2 . ПУЭН: $n + 3[V_M^{''}] = p + 2[V_O^{..}] + [D_M^{\bullet}]$

Во всех рассмотренных выше случаях допирования полагали, что компенсация избыточного заряда примеси (дефекта замещения) происходит за счет образования соответствующего количества катионных или анионных вакансий, т. е. появляются только атомные дефекты. Существует другой механизм компенсации заряда примеси. Рассмотрим процессы образования дефектов в оксиде никеля NiO , допированном оксидом лития Li_2O . Экспериментально установлено, что при таком допировании электропроводность оксида увеличивается на порядки величины, при комнатной температуре от 10^{-13} до $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, и по природе она является дырочной [19]. Таким образом, при замещении никеля на литий и образовании дефекта замещения Li'_{Ni} вакансии кислорода $V_O^{..}$ не будут являться доминирующим дефектом, как в ранее рассмотренных примерах при допировании ZrO_2 . Следовательно, чтобы в записи квазихимического уравнения выполнялся закон сохранения числа мест матричной структуры,

недостающий кислород должен поступать из газовой фазы, а сохранение электронейтральности обеспечиваться появлением дырок. Соответственно данный процесс акцепторного допирования может быть представлен следующей квазихимической реакцией:



Таким образом, компенсация заряда примеси электронными дефектами требует участия кислорода газовой атмосферы. Строго говоря, сам процесс допирования будет зависеть от давления кислорода в газовой фазе.

С точки зрения химического подхода, процесс взаимодействия оксида с кислородом — это процесс окисления, т. е. при введении в кристалл акцепторной примеси (оксида металла меньшей валентности), появление дырок означает повышение степени окисления металлического компонента, иными словами, появление Ni^{+3} . В рамках квазихимического формализма это можно представить как $p = [\text{Ni}'_{\text{Ni}}]$. Формула твердого раствора может быть записана как $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-2x}^{+2} \text{Ni}_x^{+3} \text{O}$.

Общий вид зависимостей концентраций дефектов от $p\text{O}_2$ не будет отличаться от примеров, рассмотренных выше. Однако можно отметить, что поскольку основное влияние примеси сводится к появлению электронных дефектов (а не атомных), то для реальных кристаллов область $p\text{O}_2$ по протяженности будет широкой в случае доминирования электронных дефектов, а области, где реализуются условия $[\text{A}'_{\text{M}}] = 2[\text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{O}}]$ и $3[\text{V}^{\cdot\cdot\cdot}_{\text{M}}] = [\text{D}^\cdot_{\text{M}}]$, будут переходными к области низких или высоких $p\text{O}_2$ соответственно.

Таким образом, в оксидах, образованных атомами металлов с устойчивыми степенями окисления, наиболее энергетически выгодным способом компенсации избыточного заряда примеси является увеличение концентрации одного из двух типов собственных атомных дефектов (эффективный заряд которого противоположен эффективному заряду примесного дефекта). Напротив, для оксидов, в состав которых входят атомы металлов, склонные к легкой смене степени окисления, компенсация избыточного заряда примеси происходит электронными дефектами.

В общем случае влияние допирования на проводимость может быть проиллюстрировано схемой, представленной на рис. 9 для двух механизмов введения примеси. В обоих случаях проводимость увеличивается (наиболее значимо в области средних pO_2), область ее независимости от pO_2 расширяется, но природа проводимости различна. В первом случае она ионная, во втором — электронная.

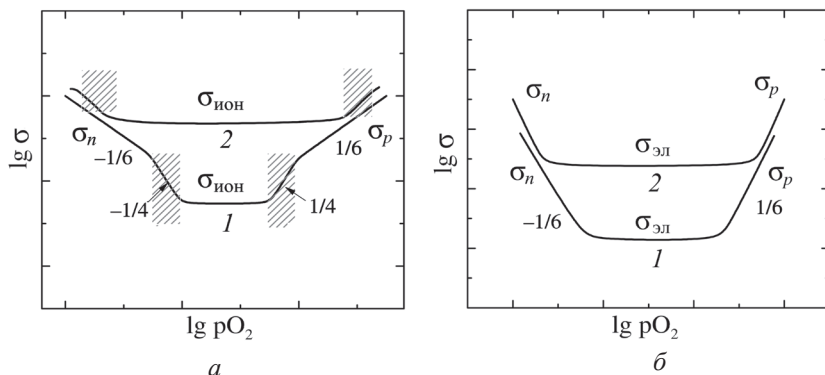


Рис. 9. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для оксидов с доминирующими (а) атомным и (б) электронным типами разупорядочения (заштрихована область смешанной проводимости), сравнение проводимостей недопированных (1) и допированных (2) оксидов

В реальных случаях интерпретация экспериментальных данных может быть достаточно сложной. Рассмотрим конкретные примеры модифицирования свойств оксидов, например, оксид церия (IV), допированный оксидами гадолиния и празеодима. На рис. 10, 11 показана диаграмма Крёгера — Винка для оксида CeO_2 , допированного оксидом Gd_2O_3 , и зависимость его электропроводности от pO_2 .

Как и ожидалось, допирование увеличивает кислород-ионную проводимость за счет появления вакансий кислорода, что можно представить квазихимической реакцией



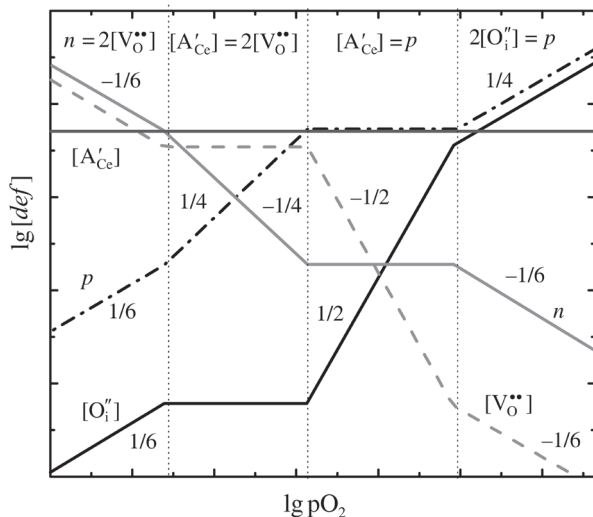


Рис. 10. Диаграмма Крёгера — Винка зависимости концентрации дефектов в оксиде CeO_2 , допированном Gd_2O_3

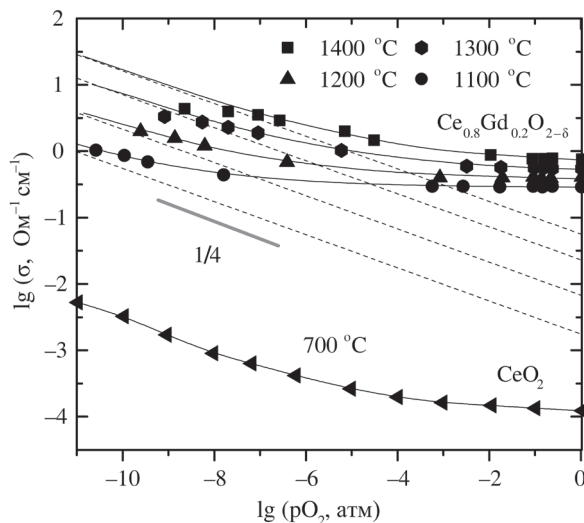


Рис. 11. Электрическая проводимость образца $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ от парциального давления кислорода при различных температурах [20, с. 1315] в сравнении с недопированным CeO_2 [10]

В широкой области парциальных давлений кислорода проводимость не зависит от pO_2 — это электролитическая область (кислород-ионная проводимость). В области низких pO_2 появление электронной проводимости n -типа объясняется легким восстановлением Ce^{+4} до Ce^{+3} . Поэтому процесс восстановления может быть записан следующим образом:



где дефект Ce'_{Ce} обозначает появление Ce^{+3} . По сути, эта запись показывает локализацию электрона на атоме церия.

Допирование же оксида церия CeO_2 оксидом празеодима Pr_2O_3 несколько отличается от представленного выше примера. На рис. 12 показана зависимость электропроводности CeO_2 от pO_2 для различных концентраций допанта.

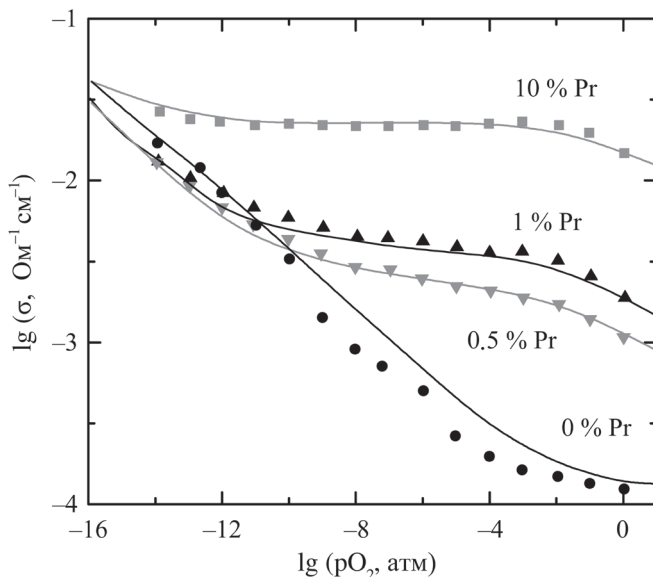


Рис. 12. Зависимость электропроводности от pO_2 для допированного CeO_2 с разным содержанием допанта Pr_2O_3 для температуры 1000 °C [21, с. 2011]

Как видно из рис. 12, в низких и средних pO_2 сохраняются тенденции, описанные выше:

— в средних pO_2 рост проводимости при увеличении концентрации допанта как результат увеличения концентрации вакансий кислорода (область кислород-ионной проводимости);

— в низких pO_2 появление электронной проводимости n -типа как результат восстановления $Ce^{+4} \rightarrow Ce^{+3}$.

Однако в области высоких pO_2 проводимость начинает уменьшаться с увеличением pO_2 , в этой области оксид проявляет смешанный характер проводимости. Такой нехарактерный вид зависимости $\lg \sigma = f(\lg pO_2)$ объясняется окислением примеси $Pr^{+3} \rightarrow Pr^{+4}$, что сопровождается уменьшением концентрации вакансий кислорода. Данный процесс может быть записан следующим образом:



Как результат, общая проводимость уменьшается. На рис. 13 показано, как меняются парциальные проводимости при варьировании pO_2 .

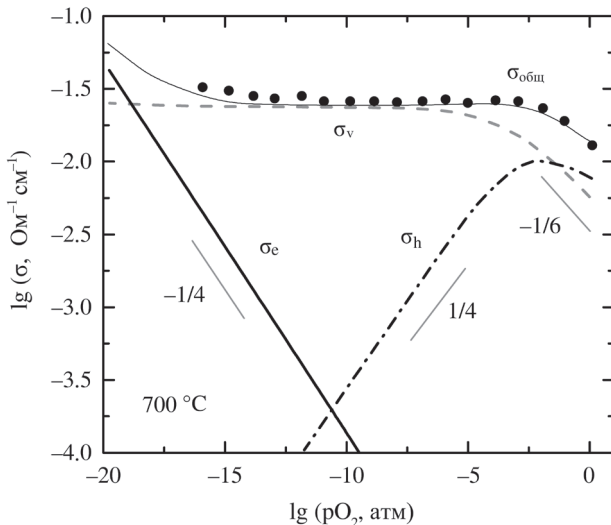


Рис. 13. Зависимость общей и парциальных проводимостей для состава $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$ [22, с. 10171]

Изменение доминирующего типа проводимости наглядно демонстрирует изменение ионных чисел переноса на примере состава $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (рис. 14).

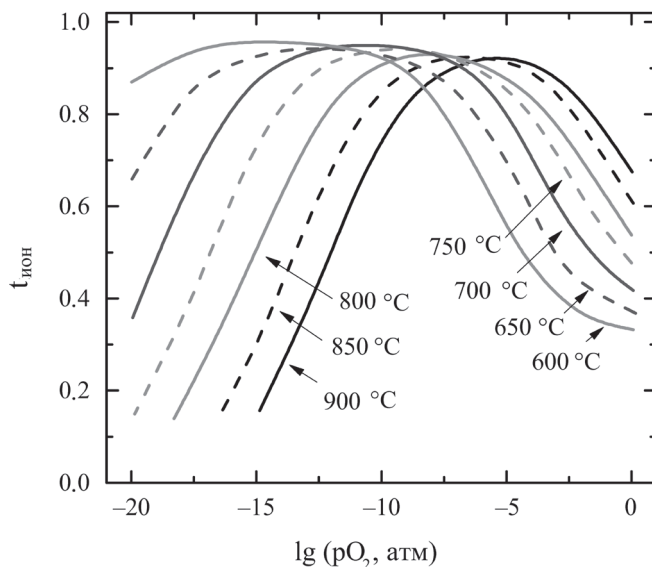
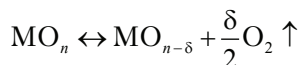


Рис. 14. Ионные числа переноса $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ [22, с. 10172]

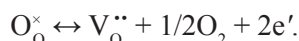
2.3. Дефекты в нестехиометричных оксидах

Обмен компонентами между кристаллом и внешней средой приводит к изменению химического состава кристалла, т. е. к отклонению состава от стехиометрического.

Для *кислород-дефицитных* оксидов (в общем случае — $\text{MO}_{n-\delta}$) или *металл-избыточных* (в общем случае — $\text{M}_{1+\gamma}\text{O}_n$) потеря кислорода и образование вакансии кислорода происходят по реакции

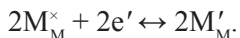


или

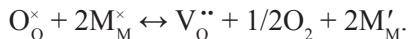


При этом компенсация положительного заряда вакансии кислорода осуществляется электронами. Кислород-дефицитные оксиды, такие как TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , соответственно, являются проводниками n -типа.

Процесс выхода кислорода из узла решетки с химической точки зрения может быть рассмотрен как процесс восстановления. Поэтому если катион способен легко восстанавливаться, то можно рассматривать локализацию электронных носителей на регулярном узле металла с понижением его степени окисления:



Суммарный процесс с квазихимической точки зрения следует записать таким образом:



Условия электронейтральности и соотношения между количеством узлов кристалла могут быть представлены системой уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2[\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}] = [\text{M}'_\text{M}], \\ [\text{M}_\text{M}^\times] + [\text{M}'_\text{M}] \approx 1, \\ [\text{O}_\text{O}^\times] = 1 - \delta, \\ [\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}] = \delta. \end{array} \right.$$

Для *металл-дефицитных* оксидов (в общем случае $\text{M}_{1-\gamma}\text{O}_n$) или кислород-избыточных (в общем случае $\text{MO}_{n+\delta}$) характерно образование вакансий металла или междоузельного кислорода (избыток кислорода).

Металл-дефицитные оксиды, такие как MnO , NiO , CoO , FeO являются, соответственно, проводниками p -типа.

В общем случае степень отклонения от стехиометрического состава определяется природой оксида. В оксидах с высокой степенью стехиометричности, таких как MgO , Al_2O_3 , и, соответственно, с высокой энергетикой реакций окисления — восстановления, изменения в rO_2 значимо не влияют на дефектность оксида. Очевидно,

это оксиды, в которых катионы характеризуются стабильными степенями окисления.

Напротив, оксиды $3d$ -металлов, такие как $\text{Ni}_{1-\gamma}\text{O}$, $\text{Co}_{1-\gamma}\text{O}$, $\text{Mn}_{1-\gamma}\text{O}$ характеризуются высокой степенью нестехиометрии, которая достигает $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ ат. % для $\text{Ni}_{1-\gamma}\text{O}$, ~ 1 ат. % для $\text{Co}_{1-\gamma}\text{O}$, ~ 0.1 ат. % для $\text{Mn}_{1-\gamma}\text{O}$. Это обусловлено легкостью окисления части катионов M^{+2} до M^{+3} .

Нестехиометрия оксидов многозарядных катионов, например TiO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 и др., в рамках квазихимического формализма трактуется как способность этих катионов относительно легко восстанавливаться. Соответственно для таких оксидов характерен кислородный дефицит $\text{TiO}_{2-\delta}$, $\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$, $\text{MoO}_{3-\delta}$. Однако следует подчеркнуть, что эти представления являются сильным упрощением реальных процессов, объясняющих нестехиометрию оксидов. Например, систематическое кристаллографическое описание оксида ниобия Nb_2O_5 было впервые выполнено в 1941 г. [23], но только в 1960-х гг. была объяснена причина нестехиометрии этого оксида [24]. Хорошо известно, что структура $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ является производной от структуры ReO_3 , в которой октаэдры, соединенные общими вершинами, образуют трехмерный каркас (рис. 15).

Однако тип сочленения октаэдров может нарушаться при появлении так называемых плоскостей кристаллографического сдвига, как это схематично показано на рис. 16 (дефекты Уодсли).

Таким способом структура «нивелирует» кислородные вакансии при удалении кислорода из оксида. При этом могут формироваться различные структуры, в которых определенным образом располагаются области с «нормальной» упаковкой, ограниченные плоскостями кристаллографического сдвига (фазы Магнели).

Блок ранних экспериментальных данных показал, что с уменьшением pO_2 электропроводность оксида ниобия увеличивается (наклон близок к $-1/6$), что подтверждает n -тип проводимости, а кислородный индекс (x в NbO_x) уменьшается. Причем, на зависимостях «содержание кислорода — pO_2 » наблюдаются ступени, характеризующие дискретность изменения состава (рис. 17).

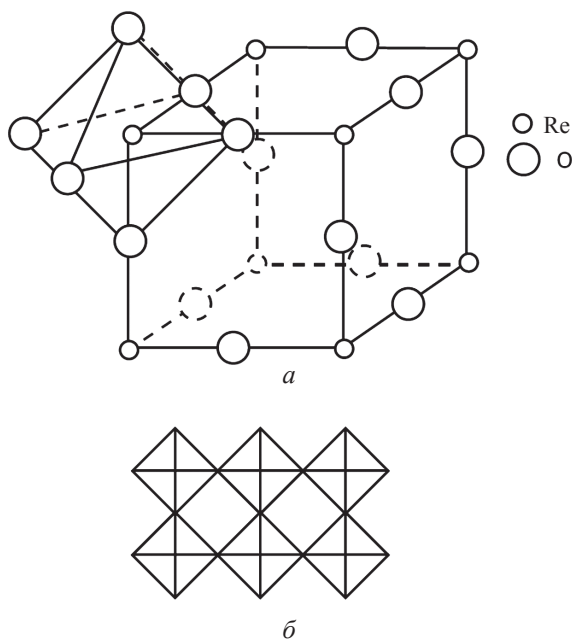


Рис. 15. Структура ReO_3 :

a — расположение атомов; b — связь октаэдров [25, с. 46]

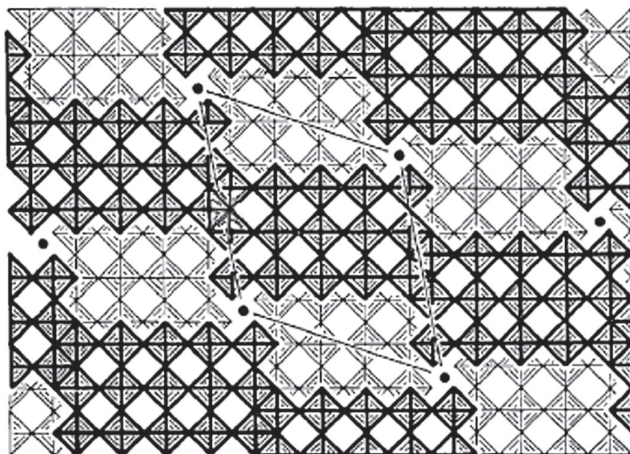


Рис. 16. Модель структуры $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ [26, р. 19]

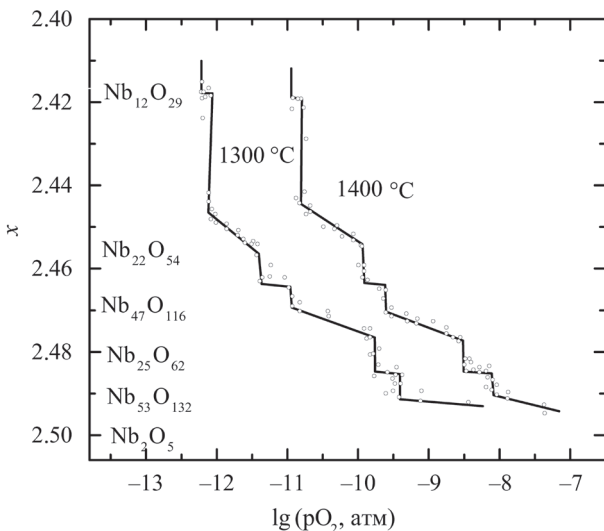


Рис. 17. Зависимость кислородного индекса в оксиде ниобия Nb_2O_5 от парциального давления кислорода [27, р. 364]

В более поздних работах с использованием методов электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ характеризуется блочной/доменной структурой, для которой блоки основной структуры типа ReO_3 ограничены плоскостями кристаллографического сдвига (рис. 18).

С изменением $p\text{O}_2$ (и температуры) расположение и величина этих блоков могут меняться, при этом образуется ряд фаз дискретного состава. Например, при 1000 °C при восстановлении оксида ниобия (т. е. при понижении $p\text{O}_2$) и уменьшении кислородного индекса происходят следующие переходы: $\text{H-Nb}_{28}\text{O}_{70} \rightarrow \text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ ($x = 2.480$) $\rightarrow \text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ($x = 2.417$). На рис. 19 схематично показано изменение в расположении блоков для этих фаз. Таким образом, при $2.500 \geq x \geq 2.495$ существует фаза $\text{H-Nb}_{28}\text{O}_{70}$, область $2.495 > x \geq 2.480$ соответствует 2-фазной области $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$, область $2.480 > x \geq 2.417$ соответствует 2-фазной области $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ и $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$. При восстановлении при более высокой температуре 1300 °C ситуация еще более усложняется, так как образуются

структуры когерентного срастания $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70} \rightarrow \text{Nb}_{53}\text{O}_{132} \rightarrow \text{Nb}_{25}\text{O}_{62} \rightarrow \text{Nb}_{47}\text{O}_{116} \rightarrow \text{Nb}_{23}\text{O}_{54} \rightarrow \text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$.

Очевидно, только в области составов $2.5 \geq x \geq 2.495$ можно использовать квазихимический формализм для описания дефектности, при этом основными дефектами предполагается рассматривать либо вакансии кислорода $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, либо Nb с пониженной степенью окисления (+4) в тетраэдрической координации как появление междоузельного Nb_i^{4+} , т. е.

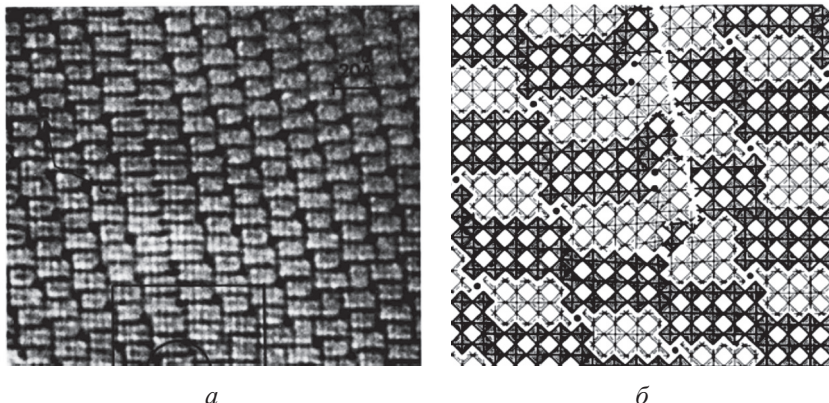
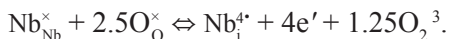


Рис. 18. Изображение структуры $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, электронная микроскопия высокого разрешения (а) и соответствующая октаэдрическая модель (б).

Черные кружки соответствуют ниобию в координации 4
[26, p. 25, sh. 15]

³ Для некоторых оксидов, например, оксидов титана, ванадия, молибдена и вольфрама, для которых характерен преимущественно ковалентный характер связи, даже небольшое восстановление, приводящее к изменению соотношения кислорода к металлу, сопровождается существенным кристаллографическим сдвигом. Целая плоскость анионных позиций исчезает из структуры, образуя протяженный дефект и значительно уменьшая область, где дефицит кислорода может быть компенсирован анионными вакансиями или междоузельными атомами металла. Так, в работе [28] было обнаружено, что в незначительно восстановленном рутиле, $\text{TiO}_{1.9986}$, долевая концентрация точечных дефектов не превышает 10^{-4} . Дальнейшее восстановление и отклонение от стехиометрии компенсируются только изменениями в расположении кристаллографических плоскостей сдвига без увеличения концентрации точечных дефектов.

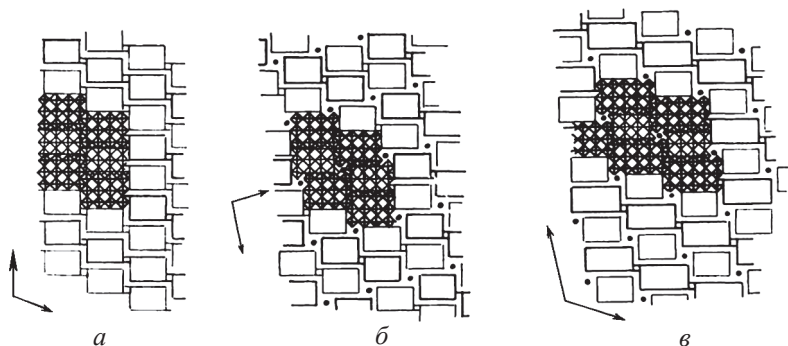


Рис. 19. Структуры $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (*a*), $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ (*б*), $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ (*в*) в проекции (010). Черные кружки соответствуют ниобию в координации 4 [29, р. 2329]

Анализ литературы показывает, что с развитием экспериментальной техники наши представления о дефектности и нестехиометрии оксидов, а также о конкретных формах нарушений однородности расширяются. В частности, применение зондовых методов исследования резко уменьшило области гомогенности известных нестехиометричных соединений. Это особенно ярко прослеживается на примере оксида $\text{TiO}_{2-\delta}$. В 1939 г. область гомогенности указывалась в пределах $\text{TiO}_{1.8}$ – TiO_2 , а уже в 1956 г. в области составов $\text{TiO}_{1.75}$ – $\text{TiO}_{1.9}$ найдены соединения ряда $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ с очень узкими областями гомогенности. Область гомогенности TiO_2 предполагалась в пределах $\text{TiO}_{1.9}$ – $\text{TiO}_{2.0}$. В 1961 г. найдена область гомогенности рутила $\text{TiO}_{1.983}$ – $\text{TiO}_{2.000}$. В последующих исследованиях область гомогенности сужена до $\text{TiO}_{1.992-1.999}$ – $\text{TiO}_{2.000}$.

Все это послужило основой для разработки теории «субмикрон неоднородного строения решеток оксидов переменного состава» профессором С. М. Арией в 1964 г. Основные идеи теории субмикрогетерогенности изложены в монографии Г. П. Костиковой, Ю. П. Костикова [30].

Обычно экспериментальное доказательство гомогенности образца основывается на данных рентгенофазового анализа, что не всегда может служить объективным критерием однофазности,

так как чувствительность этого метода составляет 3–5 мас. %, а степень допирования часто находится в меньших интервалах. Достаточно строгим доказательством однофазности образцов могут служить результаты рентгеноспектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и др.

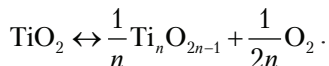
Систематическое исследование оксидных материалов с применением просвечивающей электронной микроскопии впервые было выполнено А. Д. Уодсли. Он показал, что уменьшение содержания кислорода в оксиде за счет восстановления или допирования сопровождается сжатием структуры вдоль некоторых кристаллографических направлений исходной структуры с последующим объединением полиэдров в направлении сдвига. В области сдвига возникает новый структурный мотив. Так, в соединении Ti_nO_{2n-1} в области сдвига образуется структура типа корунда, присущая Ti_2O_3 . Такие области, отвечающие по составу и строению Ti_2O_3 , имеют размеры порядка 20–150 атомов.

Электронно-микроскопические исследования восстановленного TiO_2 показали, что ряд соединений гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} соответствует $n = 37$, а при меньших значениях наблюдаются изолированные сдвиговые плоскости [28].

Возникновение сдвиговых плоскостей при небольших степенях отклонения от стехиометрии следует рассматривать как возникновение гетерогенности. Подобные сдвиговые структуры реализуются в TiO_2 , VO_2 , WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 .

Таким образом, решетки псевдогомогенных нестехиометричных соединений в действительности состоят из гетерогенных областей фаз разной стехиометрии. Размеры таких областей (микродоменов) порядка 10^2 – 10^3 элементарных ячеек.

Поэтому процессы появления нестехиометрии и процессы допирования предполагается рассматривать как химические (не квазихимические) реакции. Восстановление оксида титана TiO_2 , т. е. потеря кислорода, может быть представлена химическим уравнением



Константа данной реакции будет являться функцией pO_2 , соответственно электропроводность будет также меняться с pO_2 .

Таким образом, метод квазихимического описания нестехиометричных твердых веществ и допированных кристаллов является не единственным методом описания зависимости свойств от параметров среды. Условием применимости принципа электронейтральности является сохранение гомогенности при допировании или отклонении от стехиометрии.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА РАВНОВЕСИЯ ДЕФЕКТОВ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Представленный выше метод квазихимического описания процессов дефектообразования успешно применяется и для сложных оксидов. Поскольку многочисленный экспериментальный материал, представленный в научной периодике, посвящен модифицированию состава и исследованию свойств фаз со структурой перовскита, то далее в качестве примеров квазихимического описания будем рассматривать перовскитные сложные оксиды.

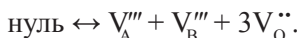
3.1. Собственное разупорядочение в сложных оксидах

Структура перовскита ABO_3 — кубическая структура, образованная октаэдрами $[BO_6]$, сочлененными по вершинам во всех трех направлениях, в кубооктаэдрических пустотах октаэдрического каркаса располагаются атомы типа А. Структуру можно рассматривать также с позиции плотнейших упаковок [31].

Поскольку структура является плотноупакованной, собственное анионное разупорядочение по типу анти-Френкеля, предполагающее образование межузельного атома кислорода O_i'' , является энергетически невыгодным [32; 33]. Наиболее вероятный механизм — это собственное разупорядочение по Шоттки, в результате которого появляются вакансии как в подрешетке А, так и в подрешетке В. Уравнение формально можно записать следующим образом (для простоты рассмотрим на примере перовскитов состава $A^{+3}B^{+3}O_3$):



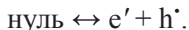
или



Константа равновесия данного процесса:

$$K_1 = [V_A'''] [V_B'''] [V_O^{\bullet\bullet}]^3.$$

Собственное электронное разупорядочение:



Константа равновесия:

$$K_2 = [e'] [h'] = np.$$

Нестехиометрия, обусловленная варьированием pO_2 , может быть описана следующими процессами.

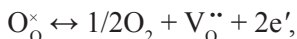
1. Для условий *высоких* значений парциального давления кислорода встраивание кислорода в решетку оксида приводит к формированию нового кислородного узла:



Константа равновесия данного процесса:

$$K_3 = [V_A''']^2 [V_B''']^2 p^{12} pO_2^{-3}.$$

2. В области *низких* pO_2 процесс выхода кислорода из структуры кристалла и выражение для константы равновесия могут быть представлены так:



$$K_4 = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 pO_2^{1/2}.$$

ПУЭН:

$$3[V_A'''] + 3[V_B'''] + n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + p.$$

Используя метод Броуэра, полное уравнение электронейтральности можно аппроксимировать несколькими частными равенствами, исходя из того, какие дефекты являются доминирующими для конкретного интервала pO_2 , что позволяет рассчитать функциональные зависимости концентрации дефектов от парциального давления кислорода и построить диаграммы Крёгера — Винка для двух случаев:

для случая доминирования атомного и для случая доминирования электронного разупорядочения в средних pO_2 .

3. В *средней* области pO_2 , если рассматривать случай доминирования атомного типа разупорядочения, концентрация вакансий кислорода контролирует концентрации вакансий в А- и В-подрешетках: $2[V_O^{\bullet\bullet}] = 3[V_A^{\bullet\bullet}]$ и $2[V_O^{\bullet\bullet}] = 3[V_B^{\bullet\bullet}]$ или суммарно $2[V_O^{\bullet\bullet}] = 3[V_A^{\bullet\bullet}] + 3[V_B^{\bullet\bullet}]$ (для упрощения записи сумму концентраций вакансий металлов можно обозначить как $6[V_M^{\bullet\bullet}]$). В случае преимущественно электронного разупорядочения доминируют электронные и дырочные дефекты: $n = p$.

Таким образом, независимо от доминирующего типа разупорядочения в средней области, в высоких pO_2 (окислительные условия) доминирующими дефектами являются дырки и вакансии металлов, т. е. $3[V_A^{\bullet\bullet}] + 3[V_B^{\bullet\bullet}] = p \gg [V_O^{\bullet\bullet}]$, n ; а в низких pO_2 (восстановительные условия) доминирующими дефектами являются электроны и вакансии кислорода, т. е. $2[V_O^{\bullet\bullet}] = n \gg [V_A^{\bullet\bullet}]$, $[V_B^{\bullet\bullet}]$, p . Соответствующие диаграммы Крёгера — Винка представлены на рис. 20.

В соответствии с изменениями концентраций дефектов можно проанализировать тенденции в изменении общей электропроводности. На рис. 21 схематично представлены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для двух указанных типов разупорядочения. Отметим, что в случае доминирования атомного разупорядочения (рис. 21, *a*) на краях интервала pO_2 преобладает электронная проводимость соответственно p - или n -типа. В средних значениях pO_2 , где доминируют атомные дефекты, наблюдается область электролитической проводимости ($\sigma = \sigma_{\text{ион}}$), к которой примыкают переходные области, характеризующиеся смешанным ионно-электронным типом проводимости ($\sigma = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{эл}}$). Заметный вклад электронной составляющей в этих интервалах, несмотря на доминирование атомных дефектов, обеспечивается более высокой подвижностью электронных носителей по сравнению с ионными.

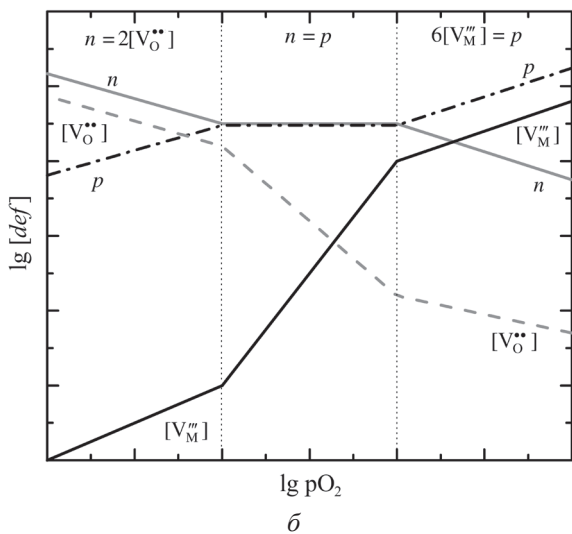
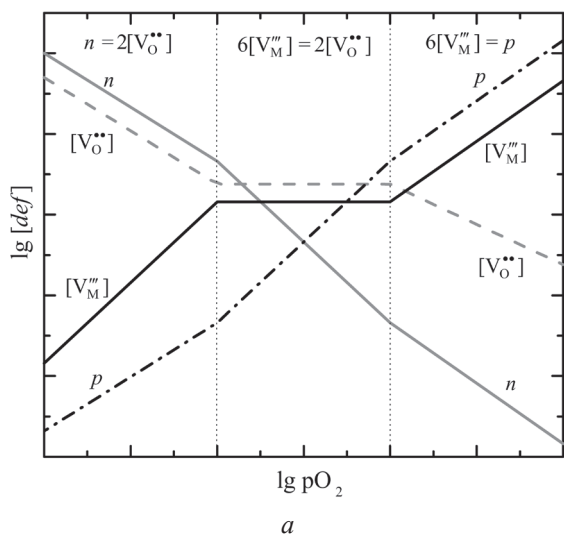


Рис. 20. Зависимости концентраций дефектов от парциального давления кислорода для $A^{+3}B^{+3}O_3$; в средних pO_2 преобладает атомное разупорядочение (а) и электронное разупорядочение (б)

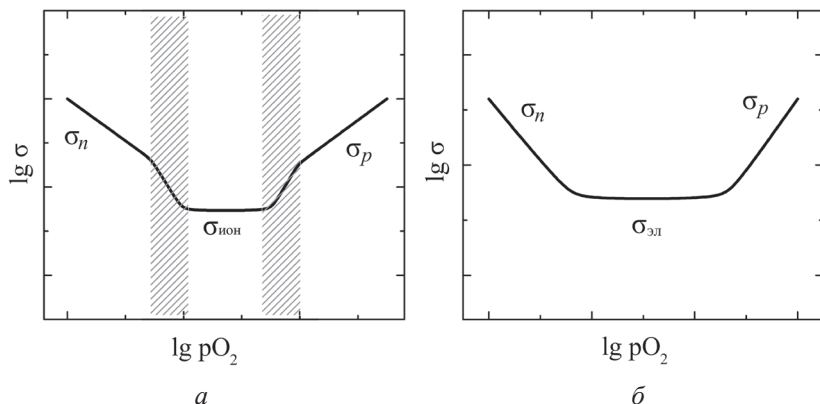
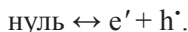
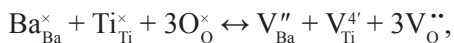


Рис. 21. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для сложных оксидов с преобладанием в средних pO_2 атомного (а) и электронного (б) типа разупорядочения (заштрихована область смешанной проводимости)

Для перовскитов состава $A^{+2}B^{+4}O_3$ на примере титаната бария можно записать следующие процессы разупорядочения:



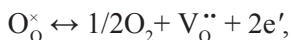
Отметим, что в работе [32] для цирконатов и гафнатов бария и стронция авторы теоретически рассчитали энергию реакций разупорядочения по Шоттки и по Френкелю в различных подрешетках. Для Ва-содержащих составов наиболее энергетически выгодным также оказалось разупорядочение по Шоттки.

В работах [34; 35] приводятся экспериментальные данные $\sigma = f(pO_2)$ для титанатов щелочноземельных металлов $ATiO_3$. Измерения общей электропроводности в широком диапазоне парциальных давлений кислорода показали, что зависимости носят принципиально сходный характер (рис. 22).

Как видно из рис. 22, в области низких pO_2 электропроводность имеет отрицательный наклон, что характерно для проводимости n -типа. Зависимость аппроксимируется тангенсом угла

$-1/6$, а в области, прилегающей к минимуму проводимости, тангенс угла наклона соответствует $-1/4$. В области средних значений pO_2 проводимость достигает минимума (наибольший вклад ионной составляющей), а затем при дальнейшем увеличении pO_2 начинает возрастать, что характерно для появления проводимости p -типа.

Появление вакансий кислорода в восстановительных условиях связано с выходом кислорода из структуры, что можно представить уравнением:



$$K_4 = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 (pO_2)^{1/2}.$$

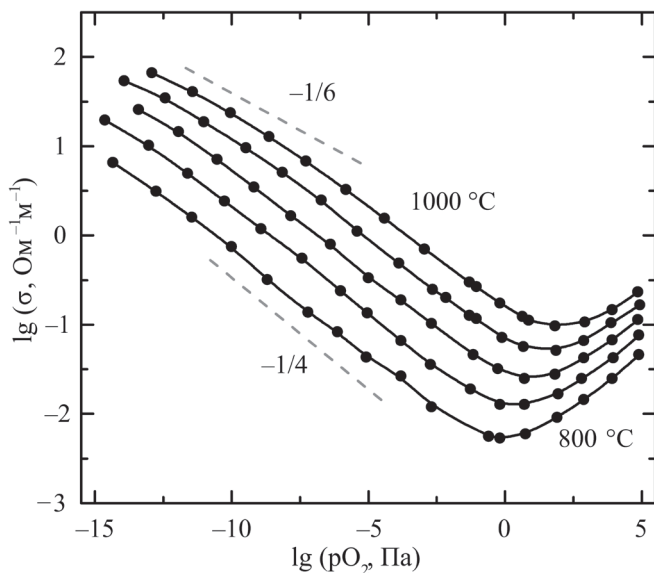
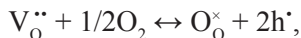


Рис. 22. Зависимость общей электропроводности SrTiO_3 ($\text{Sr}/\text{Ti} = 1$) от парциального давления кислорода в интервале температур 1000–800 °С с шагом 50° [34, р. 156]

В области средних значений pO_2 (область минимума проводимости, где проводимость не зависит от парциального давления

кислорода) следует предположить, что концентрация вакансий кислорода постоянна: $[V_O^{\bullet\bullet}] = \text{const}$.

В окислительных условиях происходит заполнение кислородных вакансий по уравнению



$$K_s = p^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1} (pO_2)^{-1/2}.$$

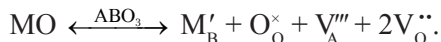
Отметим, что альтернативные квазихимические реакции, предусматривающие появление избытка кислорода с образованием междоузельного кислорода O_i'' или вакансий в катионных подрешетках являются термодинамически невыгодными.

При использовании квазихимического подхода всегда следует помнить, что это формальный метод, и не всегда с его помощью можно адекватно описать реальные процессы дефектообразования. В частности, в работе [35] подчеркивается, что для перовскитов состава $A^{+2}B^{+4}O_3$ маловероятно ожидать образование дефектов с высоким зарядом, в особенности высокозарядных вакансий в В-подрешетке. Поскольку структуру перовскита формирует октаэдрический каркас из полиэдров $[BO_6]$, то образование вакансий в В-подрешетке термодинамически невыгодно, так как октаэдр не может оставаться «пустым», октаэдрический мотив структуры должен сохраняться. Недостаток В-катиона может сопровождаться инверсией катионов по А- и В-подрешеткам (A_B''), образованием искаженных полиэдров и др. Это следует учитывать при выборе моделей дефектообразования.

3.2. Сложные оксиды, допированные акцепторной примесью

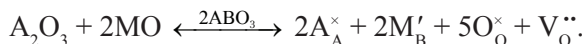
Особое практическое значение имеют сложные оксиды со структурой перовскита, допированные акцепторной примесью. Допирование может осуществляться как по А-, так и по В-подрешеткам. Рассмотрим перовскит типа $A^{+3}B^{+3}O_3$ и оксид МО в качестве акцепторного допанта.

Следует подчеркнуть, что способы введения примеси могут быть различными. Так, оксид МО можно добавлять к уже синтезированному сложному оксиду ABO_3 (с последующей соответствующей термообработкой), что с квазихимической точки зрения может быть описано следующим образом (предположим, замещение осуществляется в В-позиции):



В данном случае, кроме кислородных вакансий, происходит образование вакансий в А-подрешетке.

С другой стороны, введение примеси может осуществляться непосредственно при синтезе сложного оксида, когда в реакционную смесь вместо определенного количества B_2O_3 вводят оксид примеси МО. Именно данный подход является наиболее широко используемым. Квазихимически процесс можно описать следующим уравнением:



Поскольку одна из подрешеток (в данном случае А-подрешетка) не затрагивается в процессе замещения, то в записи уравнения ее можно опустить, рассматривая только В-подрешетку, т. е., по сути, замещение оксида B_2O_3 на МО:



Расчет концентраций дефектов в зависимости от pO_2 сводится при этом к случаю простого оксида (см. гл. 2).

В качестве примера на рис. 23 приведена диаграмма Крёгера — Винка для металлата лантана $LaBO_3$ (В — металл в стабильной высшей степени окисления), допированный оксидом стронция SrO. Предполагается, что стронций замещает часть позиций в подрешетке лантана $La_{1-x}Sr_xBO_{3-0.5x}$.

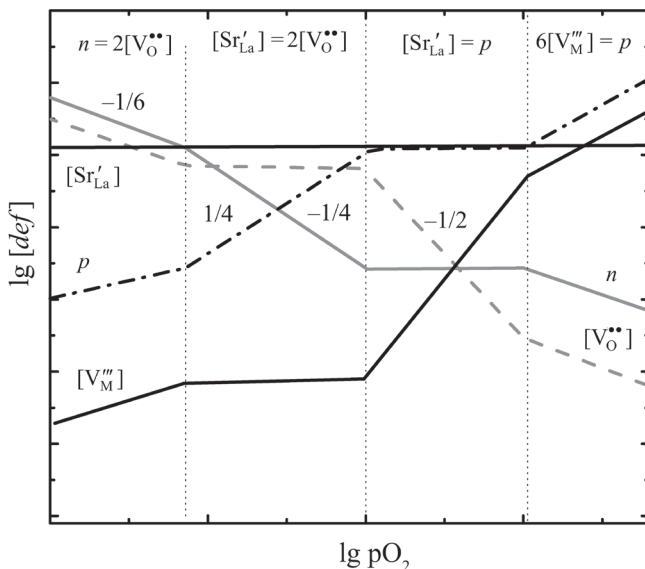
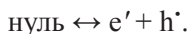
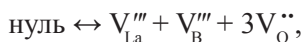
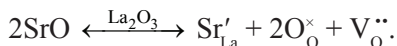


Рис. 23. Зависимость концентрации дефектов от pO_2 для сложного оксида $LaBO_3$ (B — элемент в устойчивой степени окисления), допированного SrO

Образование собственных дефектов в данном сложном оксиде можно записать следующими квазихимическими уравнениями:



Введение акцепторной примеси в подрешетку лантана:



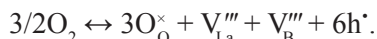
Следовательно, ПУЭН:

$$3[V_{La}^{'''}] + 3[V_B^{'''}] + [Sr'_{La}] + n = 2[V_O^{..}] + p.$$

В области низких pO_2 происходит удаление кислорода из структуры оксида, доминирующими дефектами являются вакансии кислорода и электроны, $n = 2[V_O^{..}]$.

В средней области pO_2 доминируют атомные дефекты — концентрация вакансий кислорода определяется концентрацией акцепторной примеси $[Sr'_{La}] = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$. Увеличение парциального давления кислорода приводит к заполнению имеющихся кислородных вакансий; в данном интервале УЭН можно записать следующим образом: $[Sr'_{La}] = p$.

При дальнейшем повышении pO_2 следует предполагать процесс внедрения кислорода с образованием регулярного кристаллического узла и вакансий в подрешетках металлов:



Следовательно, доминирующими дефектами будут являться вакансии металлов и дырки: $3[V_{La}'''] + 3[V_B'''] = p$.

Экспериментально наблюдаемые зависимости электропроводности допированных перовскитов в ограниченном интервале pO_2 , как правило, относятся к средней концентрационной области, т. е. к интервалу доминирования атомных дефектов. В области высоких pO_2 может наблюдаться положительный наклон, связанный с появлением вклада дырочной составляющей проводимости, обусловленной повышением концентрации высокоподвижных дырочных носителей при внедрении кислорода в структуру сложного оксида с заполнением кислородных вакансий. Вклад дырочной проводимости при высоких температурах может быть достаточно существенным. В области низких pO_2 в ряде случаев может наблюдаться отрицательный наклон за счет появления вклада проводимости n -типа.

На рис. 24 в качестве примеров, иллюстрирующих вышесказанное, представлены зависимости общей электропроводности от pO_2 для допированных металлатов лантана в зависимости от природы В-катиона. В настоящее время галлаты лантана, акцепторно-допированные по А- и В-подрешеткам, являются наиболее высокопроводящими кислород-ионными проводниками.

Эволюция изотерм $\sigma = f(pO_2)$ при изменении температуры может происходить по-разному, это зависит от соотношения энергий активации доминирующих носителей тока. На рис. 25 приведены данные зависимости электропроводности от парциального давления

кислорода для допированного алюмината лантана при различных температурах. Можно отметить, что положительный наклон зависимости в области высоких значений pO_2 с уменьшением температуры меняется довольно слабо, область электролитической проводимости лишь незначительно расширяется. Более наглядно это представлено на рис. 26, где показана область ионной и дырочной проводимостей в зависимости от pO_2 и температуры.

Для перовскитов типа $A^{+2}B^{+4}O_3$ зависимости $\sigma = f(pO_2)$ представлены на рис. 27, 28.

На рис. 27 приведены данные по электропроводности цирконата бария, допированного иттрием $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, с различной степенью замещения. Можно видеть, что допирование позволяет увеличить ионную проводимость и снизить вклад дырочной составляющей проводимости. Ионная проводимость закономерно растет с увеличением количества допанта, которое определяет концентрацию вакансий кислорода в структуре сложного оксида.

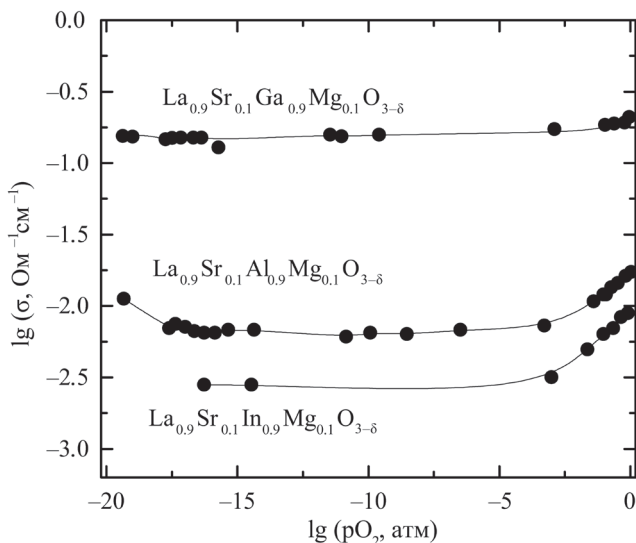


Рис. 24. Зависимость общей электропроводности допированных металлатов лантана от парциального давления кислорода при температуре 1000 °C [36, p. 100]

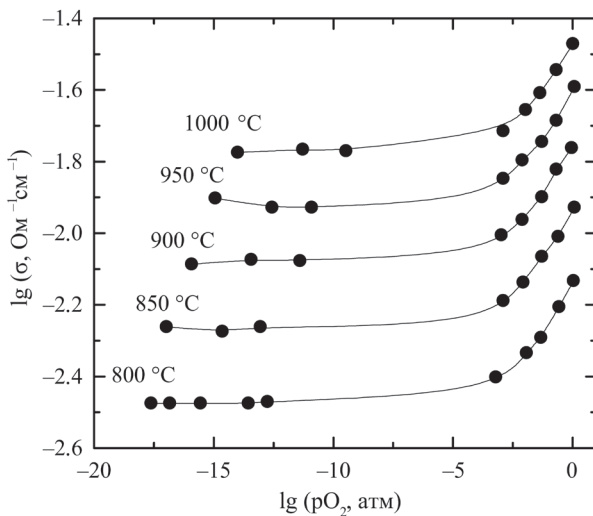


Рис. 25. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [37, р. 538]

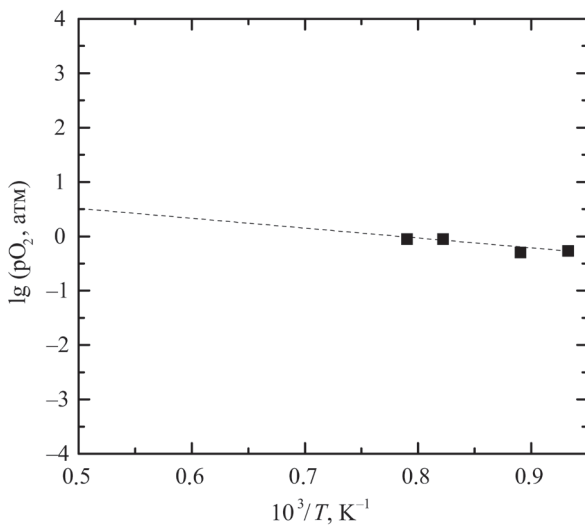


Рис. 26. Граница $p\text{O}_2$, разделяющая области ионной и электронной проводимости для образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры [37, р. 539]

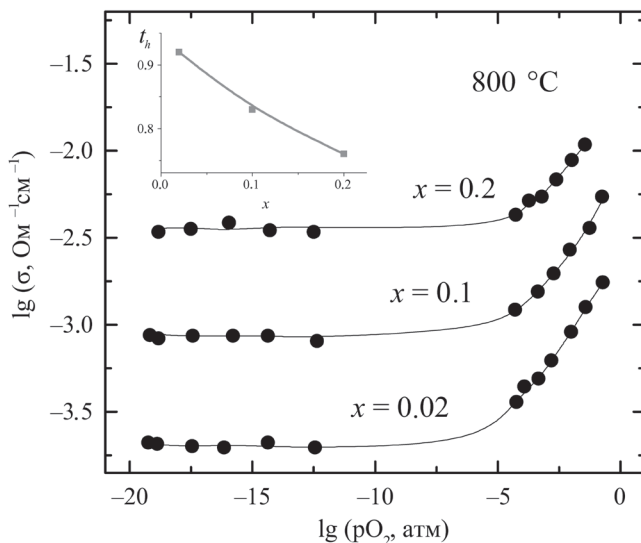


Рис. 27. Влияние парциального давления кислорода на общую проводимость твердых растворов $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ при 800 °С. На врезке — изменение дырочных чисел переноса от состава при $p\text{O}_2 = 0.21 \text{ атм}$ [38, р. 1354]

Для титаната бария, допированного Al_2O_3 , зависимости общей электропроводности от $p\text{O}_2$ (рис. 28) принципиально проявляют такие же тенденции, однако, как можно видеть, для титанатов область электролитической проводимости гораздо более узкая, при этом в низких $p\text{O}_2$ наблюдается значимый вклад электронной (n -типа) проводимости. Такое отличие титанатов от цирконатов связано с химической природой титана — его более выраженной, по сравнению с цирконием, способностью к понижению степени окисления, что приводит к облегченному выходу кислорода из узла решетки. Асимметричное смещение изотерм проводимости (рис. 28) и сужение области электролитической проводимости при увеличении температуры является следствием значительных различий энергий активации дырочной и электронной проводимостей. Для представленного примера $E_p > E_n$.

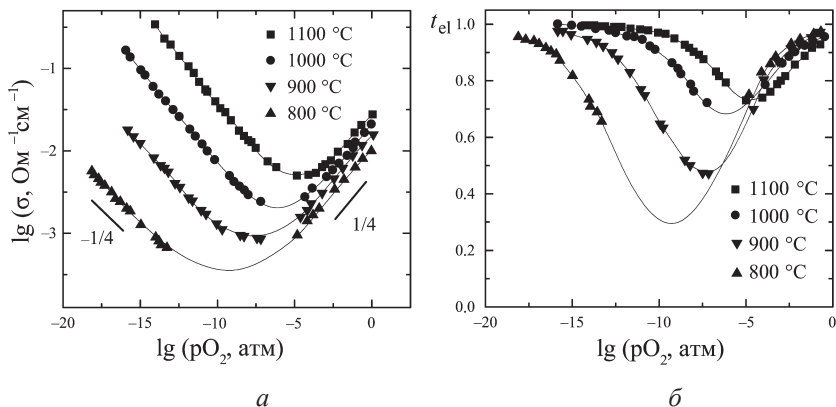
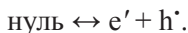
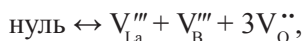
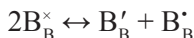


Рис. 28. Зависимость общей электропроводности (а) и расчетных значений электронных чисел переноса (б) от pO_2 для $BaTiO_3$, допированного 1.8 мол. % Al_2O_3 [39, p. 775]

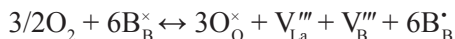
Для сложных оксидов, в состав которых входят элементы, способные к легкой смене степени окисления, введение примеси может влиять на процессы дефектообразования более сложным образом. Рассмотрим сложный оксид состава $LaVO_3$, где В — трехзарядный 3d-элемент. Образование собственных дефектов можно записать следующими квазихимическими уравнениями:



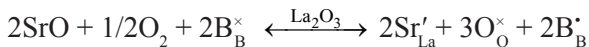
Уравнение электронного разупорядочения также можно представить как диспропорционирование атома В из степени окисления +3 на +2 и +4:



Соответственно процесс окисления (высокие pO_2) может быть записан следующим образом:



Введение в такой сложный оксид акцепторной примеси, например SrO (в La-подрешетку), может быть рассмотрено в рамках двух механизмов: компенсирование заряда примеси появлением вакансии кислорода либо электронным дефектом (в данном случае, при изменении степени окисления В-катиона). Поэтому необходимо принять во внимание комбинацию двух уравнений:



ПУЭН:

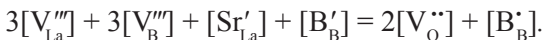


Диаграмма Крёгера — Винка для этого случая представлена на рис. 29. Как и для случая допирования простых оксидов, средняя область разбивается на две, где примесь контролирует концентрацию вакансий кислорода или дырок [40].

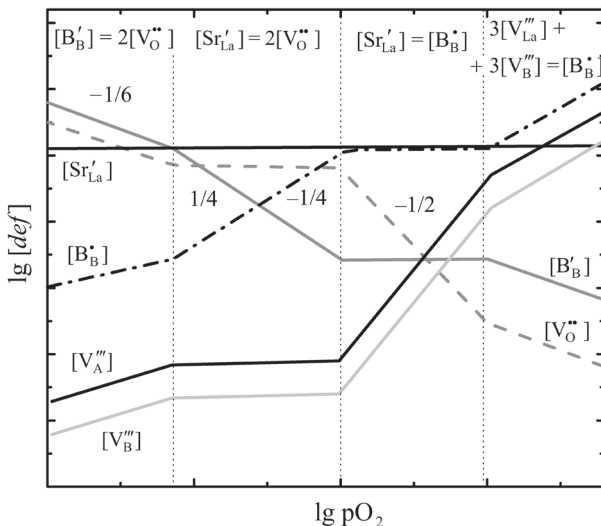


Рис. 29. Зависимость концентрации дефектов от pO_2 для сложного оксида $LaBO_3$ (В — 3d-металл), допированного SrO

В то же время ситуация может быть еще усложнена, например, если между областями $[Sr'_{La}] = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ и $[Sr'_{La}] = [B'_{B}]$ рассмотреть дополнительное условие электронейтральности $[Sr'_{La}] = p + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ или иначе: $[Sr'_{La}] = [B'_{B}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$.

В итоге все поле pO_2 -значений разбивается на пять областей с соответствующими условиями электронейтральности: $n = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$, $[Sr'_{La}] = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$, $[Sr'_{La}] = p + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$, $[Sr'_{La}] = [B'_{B}] = p$, $3[V_{La}^{\bullet\bullet}] + 3[V_{B}^{\bullet\bullet}] = p$ [41; 42].

На рис. 30 схематично представлены изменения нестехиометрии, концентрации вакансий кислорода и электропроводности в зависимости от pO_2 для допированного $LaBO_3$.

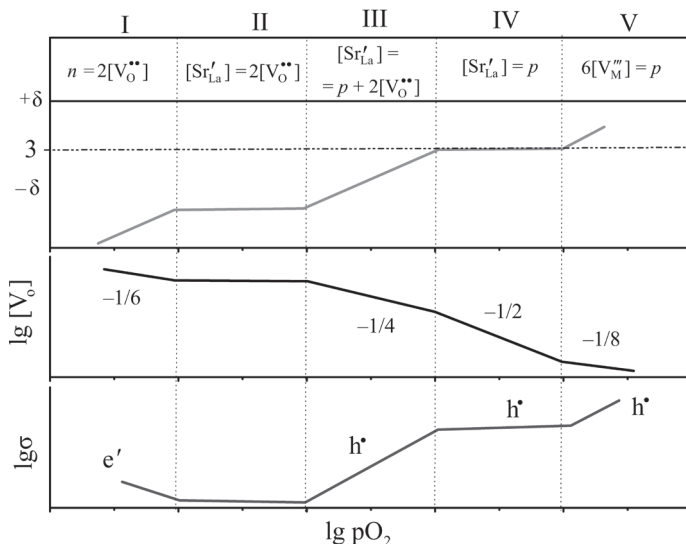
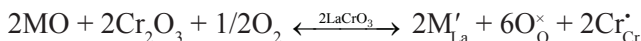


Рис. 30. Нестехиометрия, концентрация вакансий кислорода и проводимость для акцепторно допированного $LaBO_3$ [42, p. 101]

В качестве примера акцепторного допирования можно рассмотреть перовскит $LaCrO_3$, для которого введение двухзарядного элемента в А- или В-подрешетки позволяет значительно увеличить концентрацию дырок, что можно записать как



На рис. 31, *а* показана зависимость $\sigma = f(pO_2)$ для образца состава $La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_{3-\delta}$, а на рис. 31, *б* соответствующая зависимость $(3 - \sigma) = f(pO_2)$. Экспериментальный интервал pO_2 охватывает области III и IV, изображенные на рис. 30. Как видно, в pO_2 -области 10^{-20} – 10^{-10} кислородный индекс увеличивается, что сопровождается ростом концентрации дырок и, соответственно, увеличением проводимости при увеличении pO_2 .

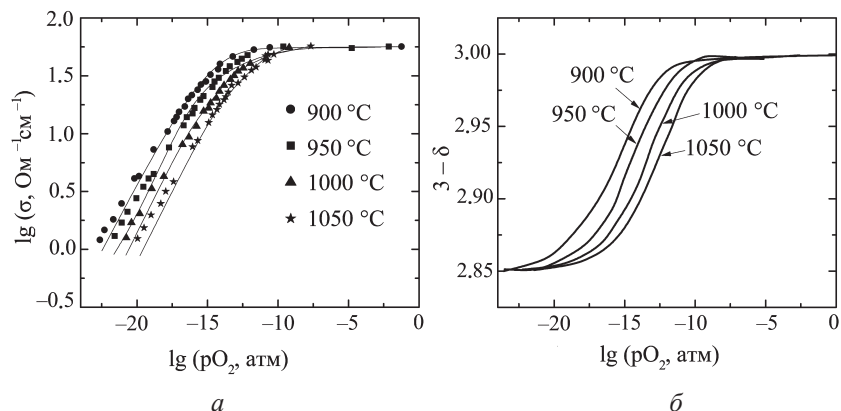
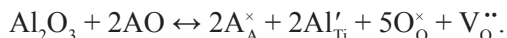


Рис. 31. Зависимости электропроводности (*а*) и нестехиометрии (*б*) образца $La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода [43, p. 318, 319]

Как видно из приведенных примеров, целенаправленное введение примесей является одним из способов улучшения электротранспортных характеристик сложнооксидных фаз. Однако важно учитывать, что в процессе синтеза даже в номинально недопированных сложных оксидах могут появляться неконтролируемые примеси, влияющие на их свойства.

Так, в работе [34] указывается, что в ходе твердофазного синтеза титанатов щелочноземельных металлов $ATiO_3$ в их структуре может появляться акцепторная примесь Al_2O_3 (материал тигля), что приводит к появлению вакансий кислорода:



В случае, когда четко контролируется катионное соотношение A/Ti , наличие неконтролируемых примесей рассматривается как одна из причин, объясняющая электрические свойства данных фаз, помимо собственного термического разупорядочения [34; 44].

В работе [45] приводятся данные по зависимости общей электропроводности от pO_2 для цирконата кальция $CaZrO_3$. Показано, что стехиометричный $CaZrO_3$ в области высоких парциальных давлений кислорода является смешанным электронно-дырочным проводником, в средних значениях парциального давления кислорода — преимущественно ионным проводником. Электролитическая область (область, где электропроводность не зависит от pO_2) с уменьшением температуры расширяется, что также является закономерным в связи с различием в подвижности ионных и дырочных носителей (рис. 32).

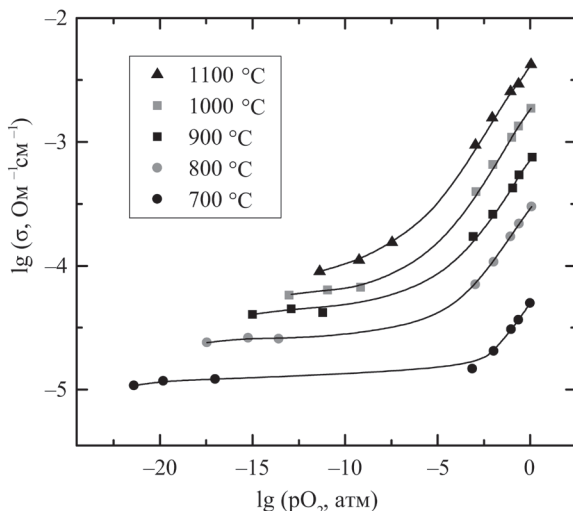


Рис. 32. Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода для $CaZrO_3$ [45, р. 1043]

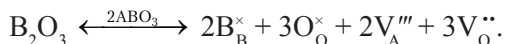
Принципиально в области высоких pO_2 зависимости имеют характер, сходный с недопированными титанатами щелочноземельных металлов. Но авторы не исключают возможности появления небольших примесных количеств Al^{3+} , обусловленных синтезом

в алундовых тиглях, что приводит к дополнительному увеличению концентрации кислородных вакансий.

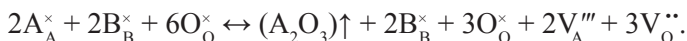
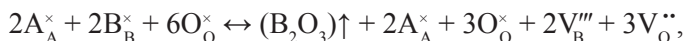
3.3. Нарушение стехиометрического соотношения атомов металлов A/B $\neq 1$

Следует рассмотреть возможность незначительного нарушения стехиометрии сложных оксидов ABO_3 при изменении соотношения катионов A/B в структуре. Причиной изменения состава может являться бóльшая летучесть одного из компонентов, приводящая к его недостатку (а следовательно, к избытку второго компонента) при использовании стандартного керамического метода синтеза с многочасовыми температурными отжигами.

Так, для перовскитов $A^{+3}B^{+3}O_3$ можно записать процессы дефектообразования для двух возможных случаев: при избытке A_2O_3 и при избытке B_2O_3 , применяя подход к записи уравнений, ранее описанный для введения примесей в сложный оксид:



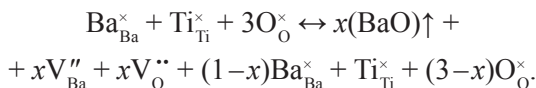
С другой стороны, те же процессы можно рассмотреть с позиции недостатка второго из компонентов, связанного с его сублимацией в процессе термообработки полученного сложного оксида. В этом случае можно использовать следующую запись:



Таким образом, избыток (или недостаток) одного из компонентов предполагает возникновение вакансий в катионной подрешетке и вакансий кислорода.

Для титанатов, цирконатов и гафнатов щелочноземельных металлов состава $A^{+2}B^{+4}O_3$ более летучим является щелочноземельный

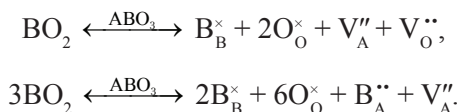
компонент, следовательно, при синтезе и последующих термообработках возможно изменение соотношения катионов как $A/B < 1$, что приводит к появлению вакансий в А-подрешетке и вакансий кислорода. Процесс разупорядочения может быть записан следующим образом (на примере $BaTiO_3$):



Или упрощенно:

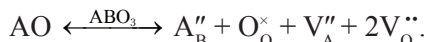


С другой стороны, если рассматривать недостаток АО как избыток BO_2 , как предлагается в работе [32] для перовскитов ABO_3 ($A = Sr, Ba$; $B = Zr, Hf$), то можно привести следующие квазихимические реакции:



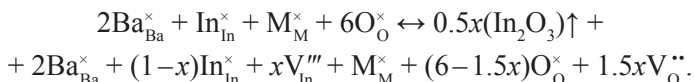
При этом вторая реакция, предполагающая появление атомов В в позициях атомов А, рассматривается тоже как вероятная, согласно теоретическим расчетам.

Возможны ситуации, когда летучесть оксида металла, входящего в В-подрешетку, существенно выше, т. е. имеет место избыток компонента АО ($A/B > 1$). В работе [32] теоретические расчеты показали, что образование вакансий в В-подрешетке энергетически невыгодно, наиболее вероятно протекание квазихимической реакции, когда А-катион занимает место в В-подрешетке. При этом сохраняется октаэдрический мотив структуры. Для перовскитов типа $A^{+2}B^{+4}O_3$ процесс может быть записан следующим образом:

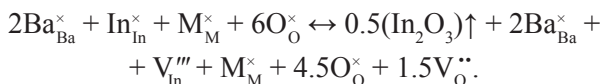


Другими словами, следует предполагать перераспределение катионов по А- и В-подрешеткам с образованием вакантных кубо-октаэдрических позиций и дефектов типа A_B^z [35].

Подобная ситуация рассмотрена в работе [46] при описании дефектной структуры сложных оксидов Ba_2InMO_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Принимая во внимание результаты элементного анализа, показывающие недостаток индия в образцах, что согласуется с фактом большей летучести оксида индия по сравнению с оксидом бария и, тем более, оксидом ниобия (тантала), авторы рассматривают для Ba_2InMO_6 условие нестехиометрии, обусловленное недостатком индия, как наиболее вероятное:



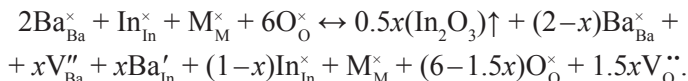
Или упрощенно:



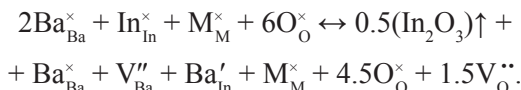
Однако учитывая тот факт, что образование вакансий в В-подрешетке термодинамически невыгодно, недостаток индия приводит к перераспределению ионов бария по А- и В-подрешеткам с образованием вакантных А-позиций, т. е. в ходе синтеза происходит своего рода акцепторное самодопирование:



Процесс можно представить следующим уравнением:



Или упрощенно:



Таким образом, летучесть оксида индия обуславливает наличие определенного количества вакансий в подрешетках бария и кислорода и создает предпосылки для возникновения кислородно-ионного транспорта в сухой атмосфере [46].

Отметим также, что нарушение стехиометрии сложных оксидов, в частности недостаток атомов типа В (или, другими словами, избыток атомов типа А), может сопровождаться появлением блочных структур (структур когерентного срастания или структур Раддлсдена — Поппера), изучение которых стало возможно с развитием методов электронной микроскопии высокого разрешения.

Например, в структуру перовскита может встраиваться солевой блок АО. В результате общая формула соединений может быть представлена в виде $(\text{AO} + n\text{ABO}_3)$ или в виде гомологического ряда $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (а не как твердый раствор замещения). В А-подрешетке в общем случае могут находиться катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов.

На рис. 33 в качестве примера показаны структуры слоистых перовскитов $(\text{AO} + n\text{ABO}_3)$ (n = число перовскитных блоков).

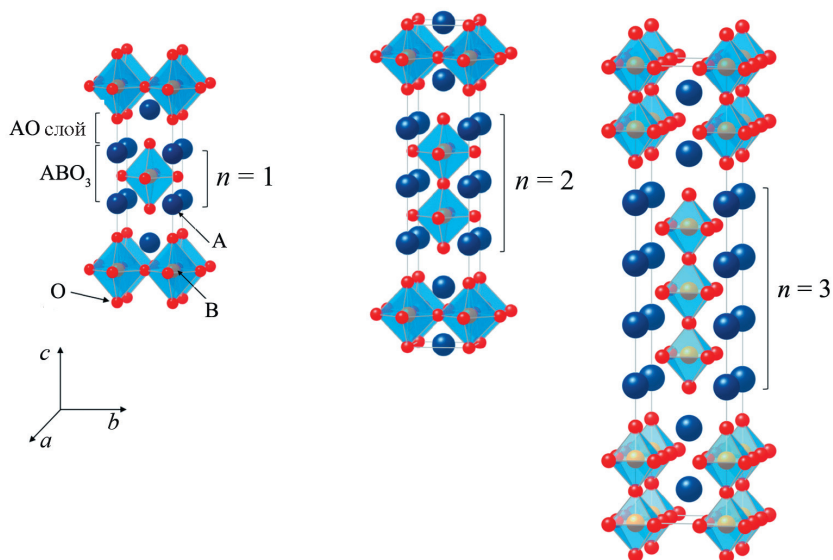


Рис. 33. Структуры Раддлсдена — Поппера [47, р. 369]

Такие структуры (с учетом малых концентраций избытка АО) не регистрируются обычным рентгеновским анализом.

3.4. Перовскитоподобные оксиды со структурным разупорядочением

Известны перовскитоподобные фазы, характеризующиеся собственным разупорядочением кислородной подрешетки. Отсутствие атомов кислорода в структуре перовскита ABO_3 обуславливает появление В-катионов с пониженным координационным числом ($\text{КЧ} < 6$). При реализации тетраэдрической координации ($\text{КЧ} = 4$) может возникать упорядоченное расположение октаэдрически- и тетраэдрически-координированных В-катионов, что приводит к образованию сверхструктур. Общую формулу такого ряда можно представить следующим образом: $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-m}$, где $(n-m)$ — число слоев кислородных октаэдров $[\text{BO}_6]$, которые в структуре чередуются с m слоями кислородных тетраэдров $[\text{BO}_4]$, о- и t-слои соответственно. Можно выделить следующий ряд структур:

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($n = 2$); характерно последовательное чередование октаэдрических и тетраэдрических слоев "-o-t-o-t-"; из расчета на одну перовскитную единицу $\text{ABO}_{2.5}$;

$\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_8$ ($n = 3$) "-o-o-t-o-o-t-"; $\text{ABO}_{2.67}$;

$\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$ ($n = 4$) "-o-o-o-t-o-o-o-t-"; $\text{ABO}_{2.75}$;

ABO_3 ($n = \infty$) "-o-o-o-o-" — в пределе данного ряда можно рассматривать структуру одинарного перовскита [35].

В описанном ряду структур наибольшее количество вакансий кислорода (1/6 часть от общего числа анионных позиций) содержат фазы с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{V}_\text{O})_1$, имеющие структуру типа браунмиллерита, для которой характерно последовательное чередование октаэдрических и тетраэдрических слоев "-o-t-o-t-" вдоль кристаллографического направления (100). Вакансии кислорода в такой структуре упорядочены. Их разупорядочение при высоких температурах приводит к структурному переходу «браунмиллерит — дефектный перовскит».

Интересны сложные оксиды, относящиеся к структурному типу двойного перовскита (криолита или эльпасолита), характеризующиеся некомплектностью кислородной подрешетки (8.33 % анионных позиций вакантны): $\text{A}_4(\text{B}_2\text{B}'_2)\text{O}_{11}(\text{V}_\text{O})_1$. Упорядоченное по типу 1 : 1

расположение катионов в В-позициях обеспечивает статистическое расположение структурных вакансий кислорода [48].

Существуют различные способы описания кислородных дефектов в структурно-разупорядоченных оксидах. В ряде работ фазы $A_2B_2O_5$ по аналогии с цератами щелочноземельных металлов формально описываются как высоко акцепторно-допированные перовскиты ABO_3 . Считается, что В-атомы в перовските $A^{2+}B^{4+}O_3$ полностью замещены на ион B^{3+} . Следуя этому подходу, соединение $Ba_2In_2O_5$, например, следует представлять как перовскит с полным акцепторным замещением B^{4+} на In^{3+} , что для сохранения зарядового баланса компенсируется появлением вакансий кислорода ($2[V_O^{\bullet\bullet}] = [In_B']$) [49]. Данный подход не принимает во внимание структурные особенности данных фаз.

Если рассматривать $A_2B_2O_5$ как отдельный тип структуры, где изначально 1/6 часть позиций кислорода вакантна — $ABO_{2,5}$, то кислородные вакансии, с этой точки зрения, следует описывать как структурные дефекты, не требующие зарядовой компенсации $V_O^{\bullet\bullet}$. Такой подход, безусловно, является более правильным, но сложность заключается в том, что нейтральные дефекты нельзя включить в уравнение электронейтральности, что создает определенные сложности при использовании квазихимического подхода. Для преодоления этой трудности рядом авторов [35; 49] предложено рассматривать процесс обмена решеточного кислорода со структурной кислородной вакансией, приводящей к образованию двукратно ионизированной вакансии и междоузельного атома кислорода:



Поскольку в разупорядоченных сложных оксидах концентрации вакансий кислорода высоки и определяются особенностями структуры ($[V_O^{\bullet\bullet}] = \text{const}$), такие фазы могут демонстрировать преимущественно ионную проводимость в широких областях температуры и парциальных давлений кислорода [42; 50; 51]. Особенно это характерно для фаз со статистическим расположением структурных вакансий. На рис. 34 приведены экспериментальные данные $\sigma = f(pO_2)$ для двойного перовскита $Sr_4(Sr_2Ta_2)O_{11}$. Как видно, такие

фазы в широкой области pO_2 и T проявляют электролитический (кислород-ионный) характер проводимости, что является важным с точки зрения их применения в различных электрохимических устройствах.

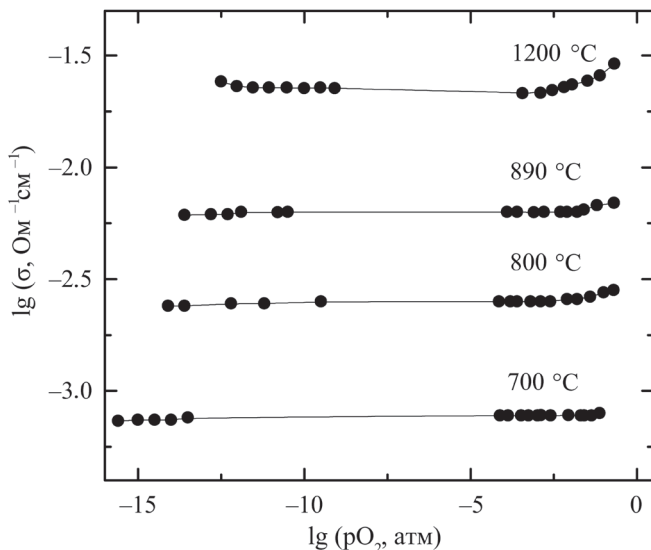


Рис. 34. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для сложного оксида $Sr_4(Sr_2Ta_2)O_{11}$ [51, с.161]

Модифицирование состава таких фаз при допировании значительно не влияет на концентрацию основных дефектов — структурных вакансий кислорода, однако может приводить к изменению подвижности дефектов и, соответственно, электропроводности вследствие изменения параметров кристаллической решетки и энергетики связи металл — кислород. Допирование может также приводить к различному типу расположения вакансий кислорода. Например, донорное допирование браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$ приводит к статистическому расположению вакансий кислорода и значимому увеличению кислород-ионной проводимости. Такие эффекты широко рассматриваются в научной литературе и выходят за рамки тематики настоящего пособия.

Обобщая представленный материал, можно сделать вывод, что кислородная разупорядоченность в простых и сложных оксидах является наиболее важным типом дефектности с точки зрения формирования практически важных свойств, например, кислород-ионной или смешанной кислород-ионной и электронной проводимости, что находит широкое применение в различных электрохимических устройствах (газовые сенсоры, электролизеры, компоненты топливных элементов и др.).

Можно выделить следующие причины появления в кристаллах сложных оксидов вакансий кислорода, определяющих возможность реализации кислородно-ионного переноса:

1. Собственное разупорядочение, обусловленное особенностями структуры.

2. Нарушение стехиометрического соотношения катионов, т. е. для структуры типа ABO_3 $A/B \neq 1$.

3. Наличие акцепторных примесей в структуре сложных оксидов, как вводимых путем намеренного допирования, так и неконтролируемых примесей, появляющихся в ходе синтеза вещества вопреки желаниям экспериментатора [34].

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА РАВНОВЕСИЯ ДЕФЕКТОВ В ПРОСТЫХ ОКСИДАХ

Прежде чем рассматривать влияние парциального давления паров воды на равновесия дефектов, проанализируем образование протонных дефектов в оксидах с точки зрения квазихимического описания. Способность паров воды при высоких температурах растворяться в кристаллической решетке оксидов известна и описана в научной литературе [52; 53]. При высокотемпературной обработке в атмосфере, содержащей пары воды (или водород), в структуре оксидных фаз могут формироваться протонные (водородные) дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости. Следует подчеркнуть, что речь не идет о химическом взаимодействии и образовании гидроксида, т. е. о появлении новой фазы. В процессе растворения паров воды (водорода) в небольших концентрациях изменения структуры оксида не происходит, и система остается гомогенной, поэтому вода в рамках квазихимического формализма может быть рассмотрена как примесь.

Механизм такого взаимодействия сложен и включает в себя ряд стадий. Можно выделить основные из них:

- физическая адсорбция молекул воды на поверхности оксида;
- диссоциативная хемосорбция, приводящая к появлению гидроксильного покрова;
- проникновение компонентов воды в объем оксидной фазы.

Наиболее простым и удобным способом описания процесса диссоциативного растворения паров воды в матрице оксида является квазихимический подход, который позволяет наглядно продемонстрировать зависимость концентрации протонных дефектов от влажности атмосферы.

Образование протонных дефектов, как было установлено, связано с наличием кислородных вакансий в структуре оксида. С точки

зрения квазихимического подхода процесс взаимодействия с парами воды может быть описан следующим образом:



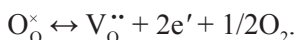
Поскольку протон в структуре оксида существует не как свободная частица, а локализован на ионе кислорода, его представляют как частицу OH^- , занимающую анионный узел — $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$.

Рассмотрим влияние парциального давления паров воды на дефектность недопированного кислород-дефицитного оксида M_2O_3 с разупорядочением по Шоттки. Ранее для оксида данной стехиометрии была показана диаграмма Крёгера — Винка (см. гл. 2). Используя метод Броуэра, предполагающий аппроксимацию двумя максимальными слагаемыми, необходимо выделить доминирующие дефекты.

В условиях $T = \text{const}$ и $p\text{O}_2 = \text{const}$ для низких $p\text{H}_2\text{O}$ (*сухая атмосфера*), когда протонов очень мало, доминирующими дефектами являются электроны и вакансии кислорода.

$$n = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}].$$

При этом следует принять допущение, что концентрации вакансий кислорода и электронов от $p\text{H}_2\text{O}$ не зависят, так как в соответствии с уравнением их образования имеем



Константа равновесия данной реакции:

$$K = [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]n^2p\text{O}_2^{1/2}.$$

Протоны растворяются в оксиде в соответствии с приведенным уравнением 4.1, для которого константа равновесия имеет следующий вид:

$$K = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{p\text{H}_2\text{O}[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]}. \quad (4.2)$$

Отсюда получается, что зависимость концентрации протонных дефектов в этой области $\sim (p\text{H}_2\text{O})^{1/2}$.

В области высоких $p\text{H}_2\text{O}$ (*влажная атмосфера*) увеличивается концентрация протонов и уменьшается концентрация вакансий кислорода, условие электронейтральности имеет вид:

$$n = [\text{OH}_\text{O}^\bullet].$$

Концентрации дефектов, соответственно, меняются следующим образом: n , $[\text{OH}_\text{O}^\bullet] \sim (p\text{H}_2\text{O})^{1/4}$, $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \sim (p\text{H}_2\text{O})^{-1/2}$.

На рис. 35 показана диаграмма Крёгера — Винка для рассматриваемого примера.

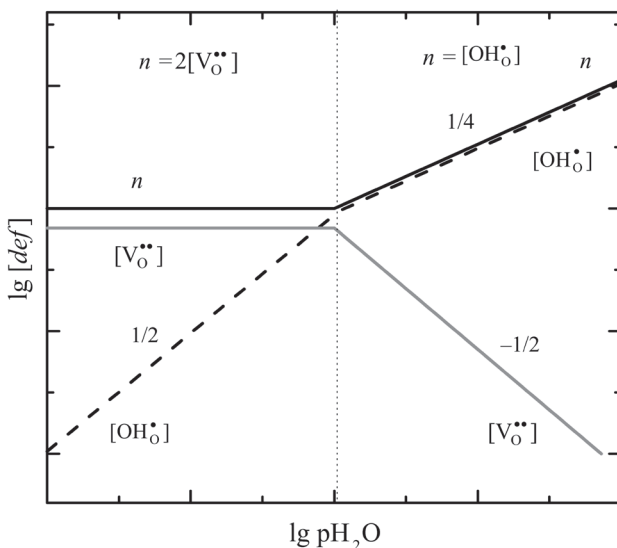


Рис. 35. Диаграмма Крёгера — Винка, иллюстрирующая влияние парциального давления паров воды на концентрации дефектов в кислород-дефицитном оксиде M_2O_3 (T , $p\text{O}_2 = \text{const}$)

Для оксида, характеризующегося дефицитом металла, условие электронейтральности может быть записано как

$$z[\text{V}_\text{M}^z] = [\text{OH}_\text{O}^\bullet] = K(p\text{H}_2\text{O})^{z/(2z+2)}.$$

Концентрация электронов может быть выражена соответственно:

$$n = K/p = K(p\text{O}_2)^{-1/4}(p\text{H}_2\text{O})^{1/(2z+2)}.$$

Если заряд протонов (дефект $\text{OH}_\text{O}^\bullet$) компенсируется междоузельным кислородом, условие электронейтральности может быть записано так:

$$2[\text{O}_\text{i}''] = [\text{OH}_\text{O}^\bullet] = K(\text{pH}_2\text{O})^{1/3}.$$

Для электронных дефектов:

$$n = K/p = K(\text{pO}_2)^{-1/4}(\text{pH}_2\text{O})^{1/6}.$$

Данная ситуация показана на рис. 36.

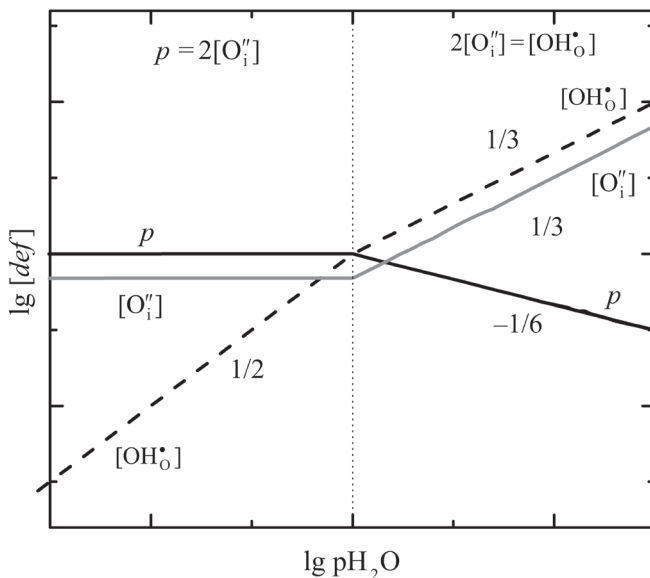


Рис. 36. Диаграмма Крёгера — Винка, иллюстрирующая влияние парциального давления паров воды на концентрации дефектов в металл-дефицитном оксиде M_2O_3 ($T, \text{pO}_2 = \text{const}$)

Рассмотрим другой случай, когда вакансии кислорода в оксиде M_2O_3 задаются акцепторным допированием. В низких pH_2O (сухая атмосфера) доминируют вакансии кислорода и акцепторные дефекты $[\text{A}_\text{M}'] = 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \text{const}$, концентрации которых в данных условиях можно принять как не зависящие от pH_2O .

Рассмотрим влияние $p\text{H}_2\text{O}$ на концентрации дефектов, полагая для простоты, что $p\text{O}_2 = \text{const}$. При растворении паров воды в матрице оксида M_2O_3 в соответствии с реакцией (4.1) и появлении протонных дефектов в условии электронейтральности для доминирующих дефектов должны быть включены протоны. Для упрощения ситуации опустим равновесие с электронными дефектами. Выражение будет выглядеть следующим образом:

$$[\text{A}'_{\text{M}}] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}'_{\text{O}}].$$

Найдем зависимости остальных дефектов от $p\text{H}_2\text{O}$. Можно показать, что концентрация протонов как дефекта $[\text{OH}'_{\text{O}}]$ пропорциональна $(p\text{H}_2\text{O})^{1/2}$, а концентрации вакансий металла и дырок не зависят от $p\text{H}_2\text{O}$.

При увеличении парциального давления паров воды (влажная атмосфера) происходит дальнейшее растворение молекул воды в структуре оксида, протонные дефекты становятся доминирующими, $[\text{A}'_{\text{M}}] = [\text{OH}'_{\text{O}}] = \text{const}$, а концентрация вакансий кислорода уменьшается. Принимая во внимание реакции дефектообразования, представленные выше, можно показать, что концентрация кислородных вакансий пропорциональна $(p\text{H}_2\text{O})^{-1}$, а концентрация дырок $\sim (p\text{H}_2\text{O})^{-1/2}$. Концентрация вакансий металла увеличивается с увеличением парциального давления паров воды и пропорциональна $(p\text{H}_2\text{O})^{3/2}$ (рис. 37).

Таким образом, при высоких парциальных давлениях паров воды концентрация вакансий металла может быть значимой и сопоставимой с доминирующими дефектами.

Представленный материал показывает, что появление в структуре оксида протонных дефектов приводит к изменению дефектности, что неизбежно будет влиять на его транспортные свойства. Парциальное давление паров воды может меняться на несколько порядков. В лабораторных условиях практически можно реализовать интервал $p\text{H}_2\text{O}$ от 1 Па (над P_2O_5) до 10^5 Па (пар 1 атм). Например, при изменении $p\text{H}_2\text{O}$ на 3 порядка величины, что обычно достигается при использовании воздуха обычной влажности и при его осушке над осушителем, концентрации протонов и электронов увеличиваются

при увеличении $p\text{H}_2\text{O}$ в 5.6 раз, а концентрация вакансий кислорода уменьшается в 32 раза.

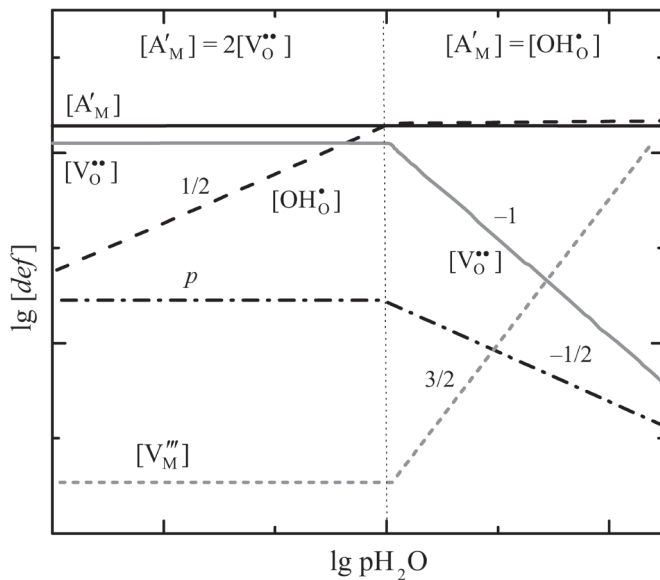


Рис. 37. Диаграмма Крёгера — Винка, иллюстрирующая влияние парциального давления паров воды на концентрации дефектов в акцепторно-допированном оксиде $\text{M}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($T, p\text{O}_2 = \text{const}$)

ГЛАВА 5. КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОТОННЫХ ДЕФЕКТОВ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ТИПА ПЕРОВСКИТА

5.1. Перовскиты с примесным разупорядочением кислородной подрешетки

Введение акцепторной примеси приводит к появлению вакансий кислорода. Рассмотрим сложный оксид, допированный акцепторной примесью, общей формулой $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$. Известно, что именно вакансии кислорода обуславливают возможность внедрения воды и проявление протонного переноса [5]. Одним из способов изучения транспортных характеристик протонного проводника является измерение его электропроводности от парциального давления паров воды. Квазихимическое описание процессов поглощения воды достаточно подробно описано для допированных перовскитов.

Квазихимическую реакцию внедрения воды с участием двукратно ионизированных вакансий кислорода можно записать следующим образом:



Константа данного процесса может быть записана как

$$K_w = \frac{[OH_O^{\bullet}]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}]pH_2O}$$

Отсюда концентрация образующихся протонных дефектов от pH_2O будет равна

$$[OH_O^{\bullet}] = K_w^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} (pH_2O)^{1/2}.$$

В простейшем случае концентрация протонных дефектов при заданной температуре возрастает с увеличением парциального давления паров воды как $[OH_O^{\bullet}] \sim pH_2O^{1/2}$.

Однако это выражение существенно упрощено, поскольку концентрация вакансий кислорода также является функцией pO_2 и концентрации акцепторного допанта. Анализ дефектной структуры протон-проводящих материалов позволяет получить аналитические уравнения, учитывающие изменения концентрации всех носителей [54]:

$$\begin{cases} K_w = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}]pH_2O}, \\ K_h = \frac{p^2}{[V_o^{\bullet\bullet}](pO_2)^{1/2}}, \\ K_{pn} = pn, \\ [M'_B] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet], \end{cases}$$

где K_h и K_{pn} — константы уравнений $V_o^{\bullet\bullet} + 1/2O_2 \leftrightarrow O_o^\times + 2h'$ и $h' + e' \leftrightarrow h''$ соответственно, $[M'_B]$ — концентрация примесного дефекта (акцепторного допанта, который занимает позиции в В-подрешетке). Решение системы уравнений позволяет получить следующий аналитический результат:

$$\begin{cases} [OH_o^\bullet] = \frac{pH_2O \cdot K_w}{4} \left[\left(1 + \frac{8[M'_B]}{pH_2O \cdot K_w} \right)^{1/2} - 1 \right], \\ [V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{pH_2O \cdot K_w}{16} \left[\left(1 + \frac{8[M'_B]}{pH_2O \cdot K_w} \right)^{1/2} - 1 \right]^2, \\ p = \left(\frac{K_w K_h}{16} \right)^{1/2} (pO_2)^{1/4} (pH_2O)^{1/2} \left[\left(1 + \frac{8[M'_B]}{pH_2O \cdot K_w} \right)^{1/2} - 1 \right], \\ n = K_{pn} \left(\frac{K_w K_h}{16} \right)^{-1/2} (pO_2)^{-1/4} (pH_2O)^{-1/2} \left[\left(1 + \frac{8[M'_B]}{pH_2O \cdot K_w} \right)^{1/2} - 1 \right]^{-1}. \end{cases}$$

Включая в данную систему уравнений дополнительное уравнение взаимосвязи, отражающее баланс анионных позиций, $[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] + [O_o^\times] = 3$, концентрацию носителей можно найти отдельно:

$$\left\{ \begin{aligned} [\text{OH}_\text{O}^\bullet] &= \frac{-3 + \sqrt{9 + \frac{4 - p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w}{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w} [M'_\text{B}] (6 - [M'_\text{B}])}}{\frac{4 - p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w}{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w}}, \\ [V_\text{O}^{\bullet\bullet}] &= \frac{[M'_\text{B}] - [\text{OH}_\text{O}^\bullet]}{2}, \\ p &= K_h^{1/2} \left(\frac{[M'_\text{B}] - [\text{OH}_\text{O}^\bullet]}{6 - [M'_\text{B}] \cdot [\text{OH}_\text{O}^\bullet]} \right)^{1/2} (p\text{O}_2)^{1/4}, \\ n &= K_{pn} K_h^{-1/2} \left(\frac{[M'_\text{B}] - [\text{OH}_\text{O}^\bullet]}{6 - [M'_\text{B}] \cdot [\text{OH}_\text{O}^\bullet]} \right)^{-1/2} (p\text{O}_2)^{-1/4}. \end{aligned} \right.$$

Указанные системы уравнений описывают концентрационное поведение дефектов при изменении парциальных давлений кислорода и паров воды при заданной температуре и используются для объяснения экспериментальных результатов, расчета подвижности дефектов и определения констант (K_w , K_h , K_{pn}). Типичный пример экспериментальных данных зависимости электропроводности от $p\text{H}_2\text{O}$ приведен на рис. 38 [55].

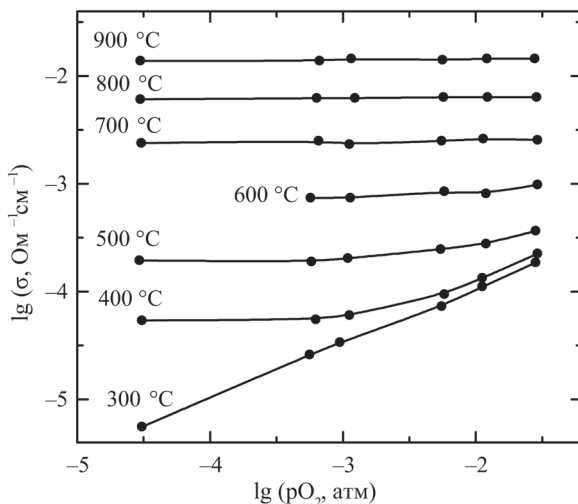


Рис. 38. Зависимость общей проводимости сложного оксида $\text{BaTi}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления паров воды [55, р. 7979]

Следует заметить, что константы равновесия не являются независимыми, поскольку существует равновесие $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$, которое описывается константой

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

В связи с этим для высоких p_{O_2} при $p_{\text{O}_2} \gg K_{\text{H}_2\text{O}}^{-2}$ получаем $p_{\text{H}_2\text{O}} \gg p_{\text{H}_2}$. Экспериментально это дает возможность независимо варьировать $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{O_2} и, соответственно, описывать концентрации дефектов от этих параметров. В данных условиях при варьировании p_{O_2} можно полагать $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx \text{const}$.

В низких p_{O_2} при $p_{\text{O}_2} \ll K_{\text{H}_2\text{O}}^{-2}$ происходит значительное разложение паров воды и $p_{\text{H}_2} \approx \text{const}$. Поэтому часто, проводя измерения электропроводности в условиях влажной атмосферы в низких p_{O_2} при высоких температурах, может наблюдаться падение общей проводимости как результат снижения концентрации протонных дефектов и протонной проводимости в результате уменьшения $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

5.2. Перовскиты с собственным разупорядочением кислородной подрешетки

Для перовскитоподобных фаз, характеризующихся собственным разупорядочением кислородной подрешетки, вакансии кислорода с квазихимической точки зрения рассматриваются как *нейтральные* дефекты, не требующие зарядовой компенсации V_{O}^{\times} [35]. В связи с этим следует иначе описывать процесс внедрения молекул воды.

Сложность состоит в том, что концентрация нейтральных дефектов не может быть внесена в уравнение электронейтральности и поэтому нельзя установить ее функциональную связь с концентрациями других дефектов. В связи с этим предлагается рассматривать образование $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ в результате миграции решеточного кислорода на место структурной вакансии [49]. Такой атом кислорода формально имеет эффективный заряд, соответствующий заряду атома

в межузельной позиции O_i'' (далее кислород, находящийся в позиции структурной вакансии, будем обозначать O_v'') [35]:



Таким образом, внедрение воды можно рассматривать аналогично тому, как это происходит в акцепторно допированных фазах (уравнение 5.1), используя те же подходы для расчета концентраций дефектов (см. п. 5.1).

Однако ряд экспериментальных результатов, полученных для структурно разупорядоченных перовскитов, показывает, что наклон экспериментальных зависимостей концентраций протонных дефектов от парциального давления паров воды $\lg C_H = f(\lg p_{H_2O})$ составляет $1/3$, что не может быть описано в рамках данной модели. В качестве примера на рис. 39 приведены данные для фазы со структурой двойного перовскита $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ [56].

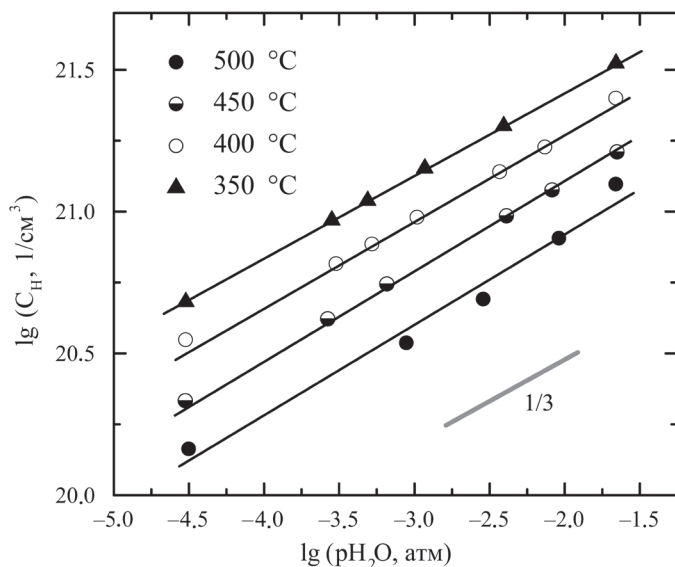
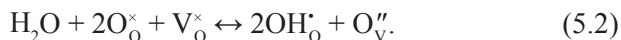


Рис. 39. Зависимость концентрации протонных дефектов в структуре $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ от парциального давления паров воды [56, с. 19]

Для объяснения полученных результатов были предложены модели диссоциативного растворения воды в матрице сложного оксида со структурным разупорядочением подрешетки кислорода, учитывающего вакансии кислорода как нейтральные дефекты.

Если рассматривать процесс внедрения воды с участием вакансии кислорода как нейтрального дефекта, то можно предположить, что кислород от молекулы воды встраивается на место структурной вакансии, а протоны размещаются на регулярных узлах кислорода:



Условие электронейтральности (УЭН) можно записать как $2[\text{O}_\text{V}^{\prime\prime}] = [\text{OH}_\text{O}^\cdot]$. Электронные дефекты исключены из УЭН, так как рассматриваются условия доминирования атомного разупорядочения. Кроме того, существует дополнительная связь между концентрациями дефектов и нейтральными вакансиями кислорода. Можно предположить, что в сложном оксиде объемная концентрация вакансий кислорода изначально характеризовалась постоянной величиной A , тогда внедрение воды приведет к уменьшению данной величины в соответствии с соотношением $A - [\text{O}_\text{V}^{\prime\prime}] = [\text{V}_\text{O}^\times]$.

Константа равновесия реакции внедрения воды (по уравнению 5.2) запишется следующим образом:

$$K = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\cdot]^2 [\text{O}_\text{V}^{\prime\prime}]}{p\text{H}_2\text{O} [\text{V}_\text{O}^\times]} = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\cdot]^2 [\text{O}_\text{V}^{\prime\prime}]}{p\text{H}_2\text{O} (A - [\text{O}_\text{V}^{\prime\prime}])}.$$

Рассмотрим условия аппроксимации, которые соответствуют трем возможным случаям, и проанализируем зависимость концентрации дефектов при изменении $p\text{H}_2\text{O}$ (условия $T = \text{const}$).

1. Низкие значения $p\text{H}_2\text{O}$:

$$[\text{V}_\text{O}^\times] \approx A \gg [\text{O}_\text{V}^{\prime\prime}], [\text{OH}_\text{O}^\cdot].$$

2. Средние значения $p\text{H}_2\text{O}$:

$$2[\text{O}_\text{V}^{\prime\prime}] = [\text{OH}_\text{O}^\cdot] \gg [\text{V}_\text{O}^\times].$$

Так как $[\text{O}_\text{V}^{\prime\prime}] < A$, то концентрации дефектов можно выразить как

$$[\text{OH}_\text{O}^\cdot] = (2AK)^{1/3} (p\text{H}_2\text{O})^{1/3},$$

$$[O_V''] = (AK/4)^{1/3} (pH_2O)^{1/3},$$

$$[V_O^\times] = A - (AK/4)^{1/3} (pH_2O)^{1/3}.$$

Таким образом, концентрации доминирующих дефектов будут пропорциональны $pH_2O^{1/3}$.

3. Высокие значения pH_2O .

В случае полного заполнения вакансий кислорода в результате внедрения воды имеем $2[O_V''] = [OH_O^\bullet] = 2A, \gg [V_O^\times]$, т. е. концентрации доминирующих дефектов не зависят от pH_2O .

На рис. 40 представлены зависимости концентраций дефектов от pH_2O в логарифмических координатах.

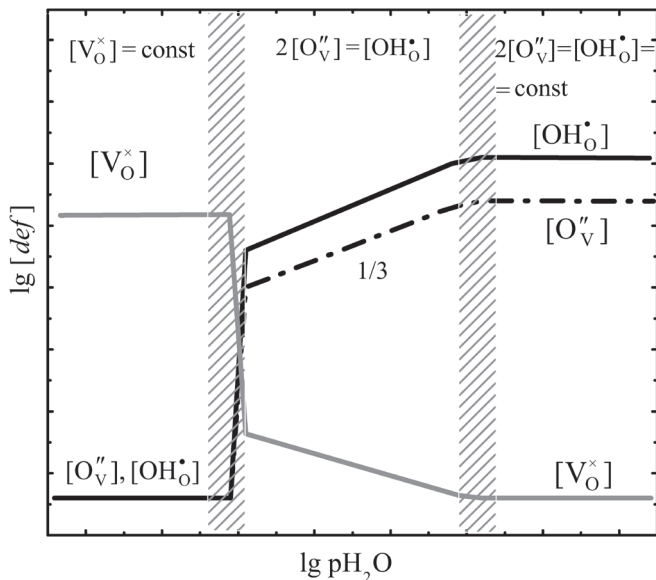


Рис. 40. Зависимость концентрации дефектов для структурно-разупорядоченных фаз от pH_2O (уравнение 5.2) [56, с. 22]

Таким образом, можно ожидать, что в области средних температур концентрация протонных дефектов будет возрастать с увеличением pH_2O и иметь наклон 1/3 в логарифмических координатах. В экспериментах по изучению проводимости от pH_2O ,

дополнительно принимая во внимание, что подвижность протонных дефектов значительно превышает подвижность вакансий кислорода, в простейшем случае, в определенных интервалах температуры и $p\text{H}_2\text{O}$, также можно ожидать увеличение общей проводимости как функции $p\text{H}_2\text{O}^{1/3}$. На рис. 41 представлена зависимость общей электропроводности сложного оксида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ от парциального давления паров воды.

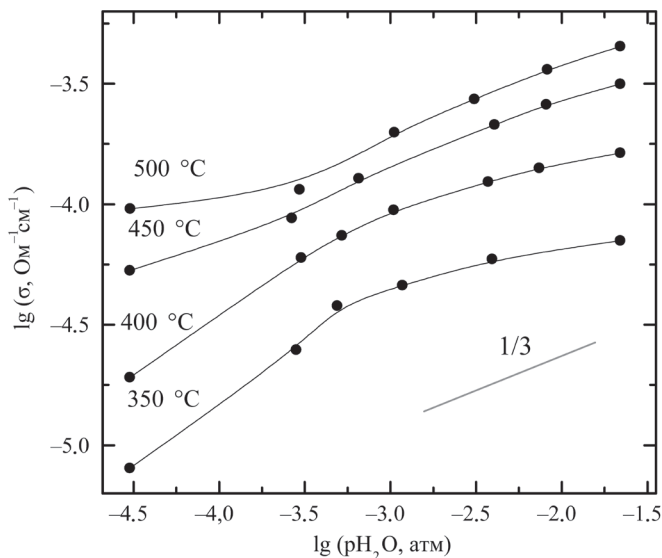
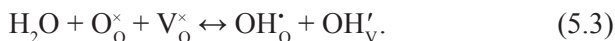


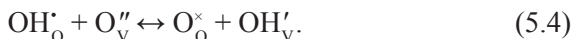
Рис. 41. Зависимость общей электропроводности $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ от парциального давления паров воды [51, с. 151]

Однако можно предложить и другое квазихимическое уравнение, описывающее процесс внедрения воды в структурно-разупорядоченные сложные оксиды. Появление кислорода на месте структурной вакансии как дефекта O_V'' создает предпосылки преимущественной локализации протона на этом кислороде. В рамках квазихимического формализма данный процесс можно записать следующим образом:



В этом случае происходит образование двух типов протонных дефектов с разными эффективными зарядами: локализация протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции, приводит к появлению дефекта $\text{OH}_\text{O}^\bullet$, а на кислороде, пришедшем от молекулы воды — к появлению OH_V' . Противоречие, связанное с появлением протонных дефектов противоположного знака, является кажущимся и возникает потому, что в квазихимическом описании дефекту приписывается эффективный заряд, определяющийся как разностное значение по отношению к заряду соответствующего структурного элемента в идеальной решетке, которое принимают за нуль. Данная запись означает, что состояние протонов энергетически различно.

Следует учесть возможность протекания реакции протонного обмена между решеточными ионами кислорода и ионами кислорода, находящимися в позиции структурной вакансии:



Константа равновесия для реакции (5.3) с учетом (5.4) запишется следующим образом:

$$K = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet][\text{OH}_\text{V}']}{p\text{H}_2\text{O}[\text{V}_\text{O}^\times]} = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]^2[\text{O}_\text{V}'']}{p\text{H}_2\text{O}(A - [\text{O}_\text{V}''])}$$

Условие электронейтральности запишется как

$$2[\text{O}_\text{V}''] + [\text{OH}_\text{V}'] = [\text{OH}_\text{O}^\bullet]$$

Дополнительную связь между концентрациями дефектов и структурными вакансиями кислорода можно представить как

$$[\text{V}_\text{O}^\times] = A - ([\text{O}_\text{V}''] + 1/2[\text{OH}_\text{V}'])$$

Условия аппроксимации будут представлены тремя возможными случаями ($p\text{H}_2\text{O} = \text{var}$, $T = \text{const}$):

1. Низкие значения $p\text{H}_2\text{O}$:

$$[\text{V}_\text{O}^\times] \approx A \gg [\text{O}_\text{V}''], [\text{OH}_\text{O}^\bullet], [\text{OH}_\text{V}']$$

2. Средние значения $p\text{H}_2\text{O}$:

$$2[\text{O}_\text{V}''] = [\text{OH}_\text{O}^\bullet] \gg [\text{OH}_\text{V}'],$$

$$[\text{OH}_\text{o}^\bullet] \sim (\text{pH}_2\text{O})^{1/3},$$

$$[\text{O}_\text{v}^{\prime\prime}] \sim (\text{pH}_2\text{O})^{1/3},$$

$$[\text{OH}_\text{v}'] \sim (\text{pH}_2\text{O})^{2/3}.$$

3. Высокие значения pH_2O .

В случае полного заполнения вакансий кислорода в результате внедрения воды имеем $[\text{OH}_\text{v}'] = [\text{OH}_\text{o}^\bullet] \approx 2A$, т. е. концентрация доминирующих дефектов не зависит от pH_2O . Концентрация $[\text{V}_\text{o}^\times]$ мала, а $[\text{O}_\text{v}^{\prime\prime}] \approx A$. На рис. 42 представлены зависимости в логарифмических координатах.

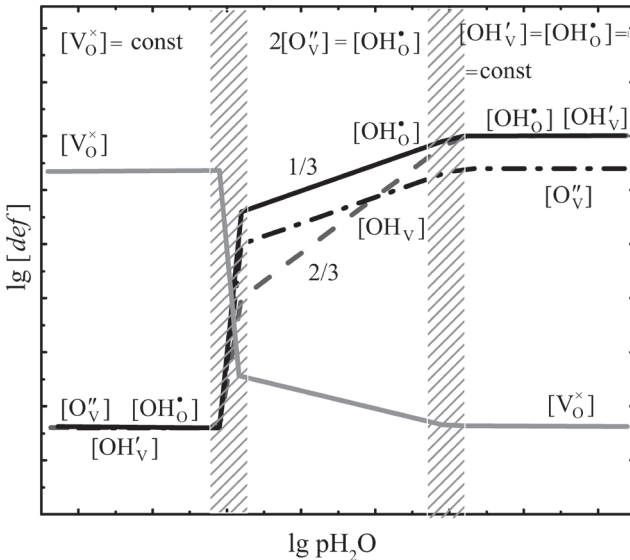


Рис. 42. Зависимость концентрации дефектов для структурно-разупорядоченных фаз от pH_2O (уравнение 5.3) [56, с. 22]

Сравнивая представленные диаграммы, видно, что оба подхода дают сходную картину: основной массив экспериментальных данных зависимости концентрации протонных дефектов от pH_2O для фаз со структурным разупорядочением в логарифмических координатах будет описываться наклоном $1/3$ с постепенным выходом на плато в области высоких парциальных давлений паров воды [56].

Таким образом, различия в квазихимических подходах описания кислородных вакансий для акцепторно-допированных фаз и для фаз со структурным разупорядочением определяют формально разную функциональную зависимость концентрации образующихся в структуре сложных оксидов протонных дефектов от парциального давления паров воды: $[\text{OH}_\text{O}^\cdot] \sim p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$ — для фаз с двукратно ионизированными вакансиями кислорода $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$, $[\text{OH}_\text{O}^\cdot] \sim p\text{H}_2\text{O}^{1/3}$ — для фаз с нейтральными дефектами V_O^\times .

Таким образом, как было показано на многочисленном экспериментальном материале, твердые кристаллические соединения могут существенно изменять свои свойства в зависимости от условий (T , $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$). Метод квазихимического описания кристаллов позволяет прогнозировать эти изменения, так как в основе его лежит теория Френкеля — Шоттки, позволяющая получить количественные соотношения концентрации дефектов от параметров среды, что, соответственно, позволяет объяснять электрофизические свойства. Но всегда нужно помнить, что для таких соединений реализуются небольшие концентрации дефектов. Например, в NaCl при температуре, близкой к температуре плавления, концентрация вакансий равна 10^{24} м^{-3} (одна вакансия на каждые 10 000 катионов). Небольшие концентрации дефектов (даже при наличии примесных ионов) служат одной из причин того, что такие кристаллы проявляют значимый уровень электротранспортных свойств обычно при высоких температурах, но существует большая группа соединений, обладающих высокой ионной проводимостью при немного повышенных и даже комнатных температурах. Данные твердые электролиты называют супериониками или (иногда) ионными сверхпроводниками. Это соединения $\alpha\text{-AgI}$ и соединения на его основе типа MAg_4I_5 , $\alpha\text{-Ag}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Li}_2\text{WO}_4$, β -глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 5\text{--}11$) и др. Для подобных структурно разупорядоченных соединений число вакантных (кристаллографически доступных) мест значительно больше числа атомов. Такие структуры часто бывают слоистыми, в них имеются протяженные «каналы» для переноса ионов. Для данных систем описанные выше теоретические представления неприменимы.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Для некоторой области pO_2 для оксида M_2O_3 получено, что коэффициент диффузии металла не зависит от pO_2 , причем $\sigma_{\text{ион}} > \sigma_{\text{эл}}$. Сделайте прогноз модели разупорядочения и анализ полученных экспериментальных данных.

2. Для некоторой области pO_2 для оксида MO получено, что коэффициент диффузии кислорода значительно больше, чем металла $D_O \gg D_M$, и $\sigma_{\text{эл}} > \sigma_{\text{ион}}$. Сделайте прогноз модели разупорядочения и анализ полученных экспериментальных данных.

3. Для некоторой области pO_2 для оксида M_2O_3 получено: $D_M > D_O$ и $\sigma_{\text{эл}} > \sigma_{\text{ион}}$. Сделайте прогноз модели разупорядочения и анализ полученных экспериментальных данных.

4. Предложите и обоснуйте возможные методы перевода оксида M_2O_3 в фазу:

- 1) с ионной проводимостью;
- 2) электронной проводимостью.

5. Предложите и обоснуйте возможные методы перевода оксида MO_2 в состояние:

- 1) с электронной проводимостью p -типа,
- 2) электронной проводимостью n -типа.

6. Кристалл CoO содержит примесь Li_2O . Дайте прогноз его транспортных свойств и их изменений в широком интервале pO_2 .

7. Известно, что оксид Li_2O характеризуется структурой анти-флюорита и френкелевским разупорядочением. Предположите, какова природа ионной проводимости этой фазы. Как будет меняться проводимость при допировании оксида примесью MgO ?

8. Оксид церия HfO_2 разупорядочен по анти-Френкелю. При допировании его оксидом BaO весь барий изоморфно замещает гафний. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов. Схематически изобразите, как будет меняться ионная проводимость HfO_2 в зависимости от концентрации BaO .

9. Равные навески оксидов Al_2O_3 и In_2O_3 смешали с одинаковым количеством ZrO_2 . После термообработки произошло изоморфное растворение ZrO_2 в оксидах. При этом в Al_2O_3 повысилась ионная проводимость, а в In_2O_3 — электронная. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов. Объясните экспериментальные данные.

10. Почему увеличение давления кислорода над CuO уменьшает проводимость, а для Cu_2O наблюдается обратный эффект? Запишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

11. Для керамического образца ZrO_2 , легированного 15 мол. % CaO ($\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$) экспериментально определен коэффициент самодиффузии кислорода $D_{\text{O}} = 2.0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1100°C . На основе этого рассчитайте:

- 1) электропроводность;
- 2) коэффициент диффузии и подвижность кислородных вакансий.

12. Электронная проводимость $\text{Co}_{1-\gamma}\text{O}$ при 1350°C и $p_{\text{O}_2} = 0.1$ атм составляет 25 См/см . Термогравиметрические измерения показывают, что при этих условиях $\gamma = 0.008$. Определите доминирующий тип носителей заряда, и вычислите их подвижность. (Плотность CoO равна 6.4 г/см^3 .)

13. Предположим, что в $\text{Ni}_{1-\gamma}\text{O}$ при условиях 1245°C и $p_{\text{O}_2} = 1$ атм доминирующими дефектами являются двухзарядные вакансии никеля и электронные дырки. Экспериментально получены следующие данные: коэффициент самодиффузии никеля $D_{\text{Ni}} = 9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, проводимость $\sigma = 1.4 \text{ См/см}$, концентрация вакансий никеля $[V_{\text{Ni}}''] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ (мольная доля). Рассчитайте концентрацию электронных дырок для данных условий как долевую и как объемную величину ($1/\text{см}^3$). (Плотность $\text{NiO} = 6.67 \text{ г/см}^3$.) Вычислите подвижность

электронных дырок. Рассчитайте коэффициент диффузии вакансий никеля. Рассчитайте подвижность вакансий никеля и ионную проводимость для условий, указанных выше.

14. Экспериментально установлено, что электронная проводимость нестехиометрического оксида $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ увеличивается с повышением давления кислорода по закону $\sigma \sim p\text{O}_2^{3/16}$. Определите концентрацию доминирующих дефектов в оксиде, имеющем плотность 4.7 г/см^3 , если $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в пространственной группе симметрии $Ia\bar{3}$, $a = 9.4 \text{ \AA}$, число формульных единиц в элементарной ячейке равно 16.

15. Для сложного оксида $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{ZrO}_8$, характеризующегося структурой типа перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 4.220 \text{ \AA}$), получены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода при различных температурах в сухой ($p\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$) и влажной ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$) атмосферах. Результаты приведены в следующей таблице:

Результаты эксперимента по измерению электропроводности от $p\text{O}_2$ для сложного оксида $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{ZrO}_8$

$p\text{O}_2$, атм	$\sigma_{\text{общ}}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, сух. атм.		
	800 °C	700 °C	600 °C
0.21	$3.98 \cdot 10^{-3}$	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$6.46 \cdot 10^{-4}$
10^{-1}	$3.47 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$5.50 \cdot 10^{-4}$
10^{-2}	$2.04 \cdot 10^{-3}$	$9.77 \cdot 10^{-4}$	$3.31 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$1.26 \cdot 10^{-3}$	$5.89 \cdot 10^{-4}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$
10^{-4}	$8.13 \cdot 10^{-4}$	$3.80 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-4}$
10^{-5}	$6.92 \cdot 10^{-4}$	$2.82 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$
10^{-6}	$6.90 \cdot 10^{-4}$	$2.81 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$
$p\text{O}_2$, атм	$\sigma_{\text{общ}}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, влажн. атм.		
	800 °C	700 °C	600 °C
0.21	$5.13 \cdot 10^{-3}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$
10^{-1}	$4.47 \cdot 10^{-3}$	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$

p_{O_2} , атм	$\sigma_{\text{общ}}$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹ , влажн. атм.		
	800 °C	700 °C	600 °C
10 ⁻²	$3.02 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$8.71 \cdot 10^{-4}$
10 ⁻³	$2.19 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$7.24 \cdot 10^{-4}$
10 ⁻⁴	$1.70 \cdot 10^{-3}$	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$6.46 \cdot 10^{-4}$
10 ⁻⁵	$1.58 \cdot 10^{-3}$	$8.90 \cdot 10^{-4}$	$6.31 \cdot 10^{-4}$
10 ⁻⁶	$1.58 \cdot 10^{-3}$	$8.92 \cdot 10^{-4}$	$6.29 \cdot 10^{-4}$

а) Обработайте экспериментальные данные, представьте их в графическом виде и опишите.

б) Опираясь на результаты эксперимента и знания о кристаллической и дефектной структуре сложного оксида, сделайте предположение о типе его электропроводности при $p_{O_2} = 0.21$ атм в условиях с низким и высоким парциальным давлением паров воды.

в) Объясните характер изменения общей электропроводности при варьировании p_{O_2} , опираясь на квазихимические представления о равновесиях точечных дефектов. Поясните влияние температуры и p_{H_2O} на характер зависимостей $\sigma = f(p_{O_2})$.

г) Проведите дифференциацию общей электропроводности в сухой атмосфере при $p_{O_2} = 0.21$ атм на составляющие. Графически представьте температурные зависимости общей и парциальных проводимостей, оцените энергии активации.

д) Для условий сухой атмосферы рассчитайте числа переноса носителей каждого типа, графически представьте их температурные зависимости и поясните.

е) Для условий сухой атмосферы рассчитайте подвижности ионных носителей тока, проанализируйте изменение подвижности от температуры.

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М. : Мир, 1969. 654 с.
2. *Вест А. Р.* Химия твердого тела : теория и приложения. М. : Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.; Ч. 2. 336 с.
3. *Хенней Н.* Химия твердого тела. М. : Мир, 1971. 223 с.
4. *Чеботин В. Н.* Физическая химия твердого тела. М. : Химия, 1982. 320 с.
5. *Пальгугев С. Ф.* Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург : УрО РАН, 1998. 82 с.
6. *Janotti A., Van de Walle C. G.* Native point defects in ZnO // *Phys. Rev.* 2007. B. 76. P. 165202.
7. *Kofstad P., Ruzicka D. J.* On the defect structure of ZrO_2 and HfO_2 // *J. Electrochem. Soc.* 1963. Vol. 110, Nr 3. P. 181–184.
8. *Vest R. W., Tallan N. M., Tripp W. C.* Electrical properties and defect structure of zirconia: I. Monoclinic phase // *J. Am. Ceram. Soc.* 1964. Vol. 47, Nr 12. P. 635–640.
9. *Zacherle T., Schriever A., De Souza R. A., Martin M.* Ab initio analysis of the defect structure of ceria // *Physical review B.* 2013. Vol. 87. P. 134104.
10. *Suzuki T., Kosacki I., Anderson H. U.* Defect and mixed conductivity in nanocrystalline doped cerium oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85, Nr 6. P. 1492–1498.
11. *Ivers-Tiffée E.* Electrolytes | Solid: Oxygen Ions // *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* / ed. by Jürgen Garche. Elsevier Science, 2009. P. 174–180.
12. *Lee J.-H., Yoon S. M., Kim B.-K., Kim J., Lee H.-W., Song H.-S.* Electrical conductivity and defect structure of yttria-doped ceria-stabilized zirconia // *Solid State Ionics.* 2001. Vol. 144. P. 175–184.
13. *Sammes N. M., Cai Z.* Ionic conductivity of ceria/yttria stabilized zirconia electrolyte materials // *Solid State Ionics.* 1997. Vol. 100. P. 39–44.
14. *Kröger P. A.* Electronic conductivity of calcia-stabilized zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 1966. Vol. 49, Nr 4. P. 215–218.

15. Dixon J. M., LaGrange L. D., Merten U., Miller C. F., Porter J. T. Electrical resistivity of stabilized zirconia at elevated temperatures // J. Electrochem. Soc. 1963. Vol. 110, Nr 4. P. 276–280.

16. Strickler D. W., Carlson W. G. Electrical conductivity in the ZrO_2 -rich region of several M_2O_3 - ZrO_2 system // J. Am. Ceram. Soc. 1965. Vol. 48, Nr 6. P. 286–289.

17. Casselton R. E. W. Low Field DC Conduction in Yttria-Stabilized Zirconia // Phys. Status Solidi A, 1970. Vol. 2(3). P. 571–585.

18. Liu T., Zhang X., Wang X., Yu J., Li L. A review of zirconia-based solid electrolytes // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 2249–2262.

19. Dutter M. B., Banerjee R., Barua A. K. Transport properties of lithium and sodium doped nickel oxide // Phys. Stat. Sol. 1981. Vol. 65. P. 365–370.

20. Park H. J., Choi G. M. Oxygen permeability of gadolinium-doped ceria at high temperature // J. of the European Ceramic Society. 2004. Vol. 24. P. 1313–1317.

21. Bishop S. R. Defects and transport in $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$: Composition trends // J. Mater. Res. 2012. Vol. 27, Nr 15. P. 2009–2016.

22. Bishop S. R., Stefanik T. S., Tuller H. L. Electrical conductivity and defect equilibria of $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 10165–10173.

23. Brauer V. G. Die oxide des niobs // Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie. 1941. H. 1. S. 1–31.

24. Gatehouse B. M. The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide // Acta Cryst. 1964. Vol. 17. P. 1545–1555.

25. Ковба Л. М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // Сорос. образов. журн. 1996. № 6. С. 41–49.

26. Iijima S. Direct observation of lattice defects in $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ by high resolution electron microscopy // Acta Cryst. 1973. A29. P. 18–24.

27. Kikuchi T., Goto M. Oxygen Vacancies in $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54-x}$, $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62-x}$, and $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70-x}$ // J. Solid State Chem. 1976. Vol. 16. P 363–371.

28. Bursill L. A., Hyde B. G. Crystal structures in the {132} CS family of higher titanium oxides $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ // Acta Cryst. 1971. B27. P. 210–215.

29. Nimmo K. M., Anderson J. S. Reduction and Non-stoichiometry of Niobium Pentoxide // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. Nr 21. P. 2328–2337.

30. Костикова Г. П., Костилов Ю. П. Химические процессы при легировании оксидов. СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1997. 155 с.

31. Уэллс А. Структурная неорганическая химия : в 3 т. М. : Мир, 1987. Т. 2. 696 с.

32. Casillas-Trujillo L., Andersson D. A., Dorado B., Nikl M. et al. Intrinsic defects, nonstoichiometry, and aliovalent doping of $A^{2+}B^{4+}O_3$ perovskite scintillators // *Phys. Status Solidi*. 2014. Nr 11. P. 2279–2286 (B 251).
33. Davies R. A., Islama M. S., Gale J. D. Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 126. P. 323–335.
34. Smyth D. M. The role of impurities in insulating transition metal oxides // *Solid State Chem*. 1984. Vol. 15. P. 145–171.
35. Smyth D. M. Defect and order in perovskite-related oxides // *Ann. Rev. Mater. Sci*. 1985. Nr 5. P. 329–357.
36. Lybye D., Poulsen F. W., Mogensen M. Conductivity of A- and B-site doped $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, $LaScO_3$ and $LaInO_3$ perovskites // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 128. P. 91–103.
37. Park J. Y., Choi G. M. Electrical conductivity of Sr and Mg doped $LaAlO_3$ // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 154–155. P. 535–540.
38. Kuz'min A. V., Balakireva V. B., Plaksin S. V., Gorelov V. P. Total and hole conductivity in the $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$ system ($x = 0.02-0.20$) in oxidizing atmosphere // *Russian J. of Electrochemistry*. 2009. Vol. 45, Nr 12. P. 1351–1357.
39. Song Ch.-R., Yoo H.-I. Chemical Diffusivity of $BaTiO_{3-\delta}$: IV, Acceptor-Doped Case // *J. Am. Ceram. Soc*. 2000. Vol. 83, Nr 4. P. 773–79.
40. Duncan K. L., Wachsman E. D. General model for the functional dependence of defect concentration on oxygen potential in mixed conducting oxides // *Ionics*. 2017. Vol. 13. P. 127–140.
41. Kilner J. A. Ceramic Electrodes for SOFC's // *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*. 1998. Vol. 37, Nr 2–3. P. 247–255.
42. Kilner J. A., Berenov A., Rossiny J. Diffusivity of the Oxide Ion in Perovskite Oxides // *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* / ed. by T. Ishihara. Springer, 2009. P. 95–116.
43. Huang K. Solid oxide fuel cells // *Materials for Fuel Cells* / ed. M. Gasik. Science Direct. 2008. P. 280–343.
44. Smyth D. M. The effect of dopants on the properties of metal oxides // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 129. P. 5–12.
45. Hwang S. C., Choi G. M. The mixed ionic and electronic conductivity of $CaZrO_3$ with cation nonstoichiometry and oxygen partial pressure // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1042–1045.
46. Кочетова Н. А., Алябыхева И. В., Матвеев Е. С., Анимца И. Е. Протонный транспорт в перовскитах Ba_2InMO_6 ($M = Nb, Ta$) // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 6. С. 739–745.
47. Lee D., Lee H. N. Controlling oxygen mobility in Ruddlesden — Popper oxides // *Materials*. 2017. Vol. 10, Nr 4. P. 368–390.

48. *Neiman A. Ya., Podkorytov A. L., Zhukovskii V. M.* Defect structure and transport properties of $\text{Me}_6\text{M}_2\text{O}_{11}$ (Me: Sr, Ba; M: Nb, Ta)-type phases // *Phys. stat. sol.* 1987. Vol. 101. P. 371–379.

49. *Schober T., Friedrich J.* The oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: Thermogravimetry of proton uptake // *Solid State Ionics*, 1998. Vol. 113–115. P. 369–375.

50. *Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A.* Proton and oxygen-ion conductivity of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 162. P. 63–71.

51. *Анимица И. Е.* Протонный транспорт в сложных оксидах. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. 216 с.

52. *Norby T.* Hydrogen defects in inorganic solids // *Selected Topics in High Temperature Chemistry*. Vol. 9. Defect Chemistry of Solids / ed. by Ø. Johannesen, A. G. Andersen. Amsterdam : Elsevier Science Publishers B.V. 1989. P. 101–142.

53. *Kofstad P., Norby T.* Defects and Transport in Crystalline Solids. Oslo : University of Oslo, 2007. 209 p.

54. *Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P.* Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. 1. 77. P. 73222–73268.

55. *Rahman S. M. H., Knee C. S., Ahmed I., Eriksson S. G., Haugrud R.* 50 mol. % indium substituted BaTiO_3 : Characterization of structure and conductivity // *International J. of hydrogen energy*. 2012. Vol. 37. P. 7975–7982.

56. *Анимица И. Е., Кочетова Н. А.* Кристаллическая структура и дефектность перовскитоподобного протонного проводника $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ // *Chemica Techno Acta*. 2016. № 1. С. 14–23.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Анимица И. Е. Материалы для водородной энергетики / И. Е. Анимица, Н. А. Кочетова, А. Я. Нейман. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2009. — 124 с.

Анимица И. Е. Протонный транспорт в сложных оксидах / И. Е. Анимица. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. — 216 с.

Бокштейн Б. С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев. — М. : МИСИС, 2005. — 362 с.

Вест А. Р. Химия твердого тела : теория и приложения : в 2 ч. / А. Р. Вест. — М. : Мир, 1988. — Ч. 1. — 558 с.; Ч. 2. — 336 с.

Иванов-Шиц А. К. Ионика твердого тела : в 2 т. / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. — СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. — Т. 1. — 616 с.; 2010. — Т. 2. — 1000 с.

Кнотько А. В. Химия твердого тела / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. — М. : Academia, 2006. — 304 с.

Костикова Г. П. Химические процессы при легировании оксидов / Г. П. Костикова, Ю. П. Костилов. — СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1997. — 155 с.

Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. — М. : Мир, 1969. — 654 с.

Пальгуев С. Ф. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств / С. Ф. Пальгуев, В. К. Гильдерман, В. И. Земцов. — М. : Наука, 1990. — 196 с.

Пальгуев С. Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты / С. Ф. Пальгуев. — Екатеринбург : УрО РАН, 1998. — 82 с.

Укше Е. А. Твердые электролиты / Е. А. Укше, Н. Г. Букун. — М. : Наука, 1977. — 176 с.

Хенней Н. Химия твердого тела / Н. Хенней. — М. : Мир, 1971. — 223 с.

Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. — М. : Химия, 1982. — 320 с.

Чеботин В. Н. Химическая диффузия в твердых телах / В. Н. Чеботин. — М. : Наука, 1989. — 207 с.

Чеботин В. Н. Электрохимия твердых электролитов / В. Н. Чеботин, М. В. Перфильев. — М. : Химия, 1978. — 312 с.

Учебное издание

Анимица Ирина Евгеньевна
Кочетова Надежда Александровна

КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ОКСИДАХ

Учебное пособие

Заведующий редакцией
Редактор
Корректор
Оригинал-макет

*М. А. Овечкина
В. И. Попова
В. И. Попова
Л. А. Хухаревой*

Подписано в печать 13.03.2019. Формат 60 × 84^{1/16}.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 6,0.
Уч.-изд. л. 4,6. Тираж 40 экз. Заказ 30

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

Для заметок

